N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Moussiliou Achamou GBADAMASSI

Etude par diffusion de la lumière des propriétés critiques des mélanges binaires hors équilibre : Effet d'un cisaillement hydrodynamique.

Soutenue le 6 Mai 1982 devant la Commission d'Examen

P-G. de Gennes Président

G. Mayer
P. Bergé
D. Beysens
E. Brézin
J-C. Le Guillou

Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
MED.

N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES_SCIENCES PHYSIQUES

par

Moussiliou Achamou GBADAMASSI

Etude par diffusion de la lumière des propriétés critiques des mélanges binaires hors équilibre : Effet d'un cisaillement hydrodynamique.

Soutenue le 6 Mai 1982 devant la Commission d'Examen

P-G. de Gennes Président

Examinateurs

G. Mayer
P. Bergé
D. Beysens
E. Brézin
J-C. Le Guillou

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Diffusion Inélastique de la Lumière du Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Pierre Bergé qui m'a accueilli dans son laboratoire, de n'avoir jamais ménagé ses efforts pour que ce travail se fasse dans les meilleures conditions et d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur A. Landesmann qui m'a accueilli dans le Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur P.G. de Gennes qui a accepté d'être mon Directeur de Recherche et de présider ce jury.

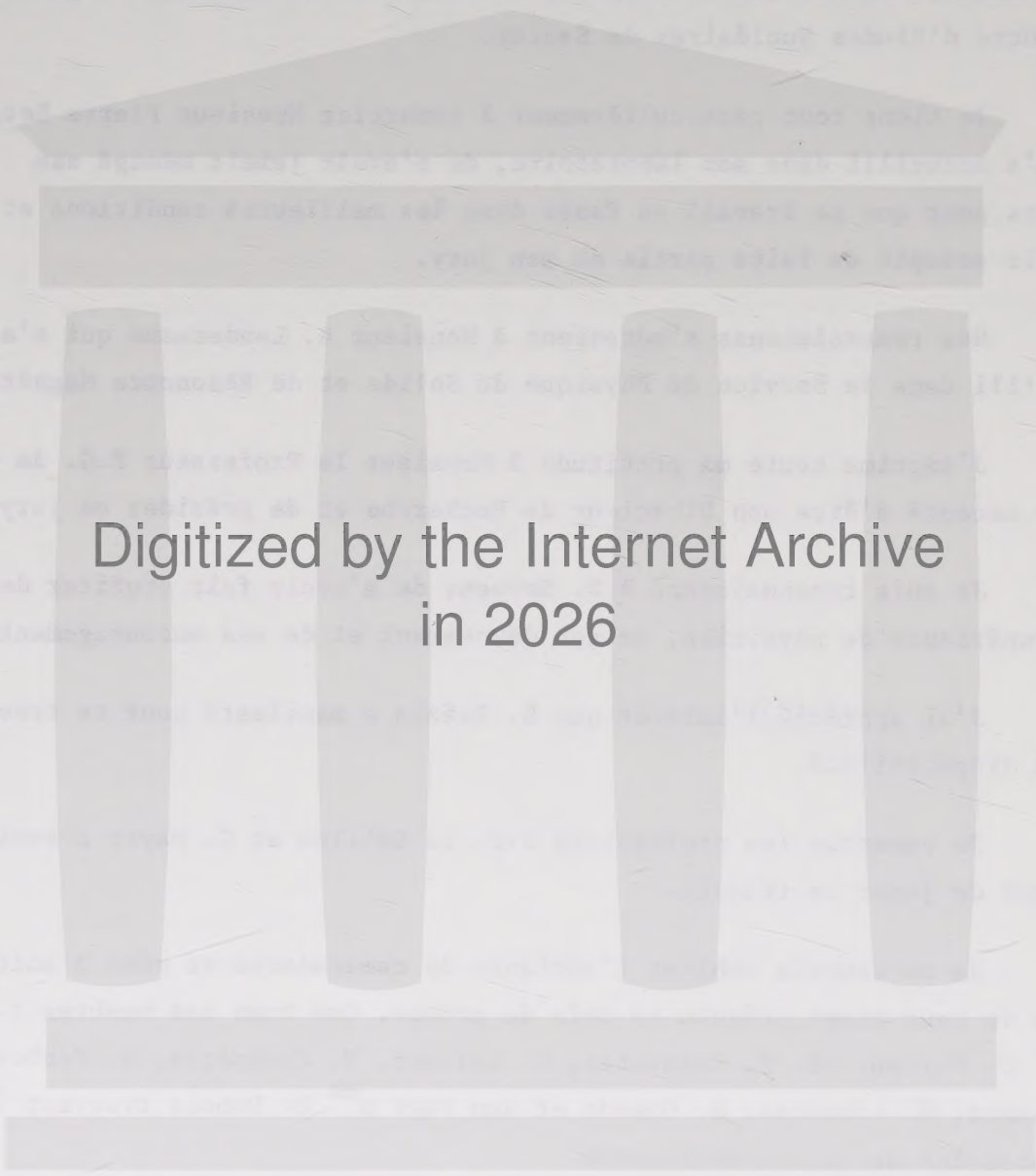
Je suis reconnaissant à D. Beysens de m'avoir fait profiter de son expérience de physicien, de son dévouement et de ses encouragements.

J'ai apprécié l'intérêt que E. Brézin a manifesté pour ce travail et sa disponibilité.

Je remercie les professeurs J.C. Le Guillou et G. Mayer d'avoir accepté de juger ce travail.

Je ne saurais oublier l'ambiance de camaraderie et même d'amitié qui a de tous temps prévalu au sein du groupe. Que tous ses membres : M^{elle} C. Poitou, MM. P. Calmettes, G. Zalczer, V. Croquette, A. Pocheau, M. Bouanz, M. Labouise, B. Ozenda et son chef M^{me} M. Dubois trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Madame B. Parent s'est occupée de la présentation matérielle de cette thèse. Je la remercie pour la rapidité et le soin avec lesquels elle a été faite.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543523_0028

RESUME

De nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été consacrés à l'étude de la structure et de l'évolution temporelle des fluctuations dans les systèmes à l'équilibre thermodynamique. Ce n'est que très récemment qu'un intérêt croissant s'est porté à l'étude des systèmes hors équilibre.

Dans ce travail, nous avons mis hors équilibre des mélanges binaires près de leur point critique de démixtion en leur faisant subir un cisaillement hydrodynamique (écoulement avec gradient de vitesse). Nous avons étudié leurs nouvelles propriétés par des techniques de diffusion de la lumière.

Nous avons ainsi pû montrer que lorsque le temps de vie des fluctuations à l'équilibre était suffisant pour que ces fluctuations "sentent" le cisaillement, il en résulte :

1) Une anisotropie de la fonction de la correlation spatiale qui entraine :

- une anisotropie de la susceptibilité "osmotique" elle même révélée par l'anisotropie de l'intensité diffusée par rapport à la direction de l'écoulement.
- Une biréfringence d'écoulement.

2) Une réduction d'ensemble de la portée des fluctuations conduisant à une réduction de l'intensité diffusée et par conséquent de la

turbidité. Ceci peut être interprété comme un abaissement *apparent* de la température critique.

3) Enfin et surtout un changement de comportement de la susceptibilité avec la température. Pour le système mis hors équilibre, la susceptibilité est alors décrite par une théorie de champ moyen, théorie absolument non valable pour le même système à l'équilibre. Ce changement de comportement indique que la dimensionalité critique supérieure est passée de 4 pour le système à l'équilibre à une valeur au plus égale à 3 pour le système hors équilibre.

Dans leur grande majorité, ces résultats sont en très bon accord avec les prévisions théoriques, basées sur la technique du groupe de renormalisation, faites par Onuki et Kawasaki.

D'autre part, nous avons montré que l'application de l'écoulement de cisaillement :

i) permet d'étudier les variations du coefficient de diffusion mutuelle par la mesure du temps de retour à l'équilibre du système.

ii) Constitue la seule méthode, à notre connaissance, pour la mise en évidence de la contribution directe des fluctuations de concentration à l'indice de réfraction.

iii) Enfin permet de visualiser et de mesurer instantanément la répartition des gradients de vitesse dans un écoulement.

PLAN

Remerciements .....

Résumé .....

I - INTRODUCTION 1

II - MELANGES BINAIRES A L'EQUILIBRE 5

A - Introduction - Le paramètre d'ordre 6

B - Point critique de démixtion d'un fluide binaire 7

C - Théories des phénomènes critiques 9

1 - Théorie classique 10

2 - Théorie moderne 12

3 - Critère de Ginzburg 18

III - ETUDE EXPERIMENTALE DES MELANGES BINAIRES 22

A - La diffusion de la lumière 23

B - La biréfringence d'écoulement 26

C - Détermination des exposants 28

1 - Les exposants γ, ν et η 28

2 - L'exposant α 28

3 - L'exposant β 29

IV - THEORIES DES MELANGES BINAIRES HORS EQUILIBRE

A - Effets d'un gradient de vitesse 30

1 - La température de transition 31

2 - Les coefficients de transport 33

3 - La susceptibilité 34

4 - La température critique 34

5 - Les comportements de la susceptibilité 35

6 - Les fonctions de correlation 39

7 - L'équation d'état et la courbe de coexistence 41

8 - La dimensionalité critique supérieure 42

9 - La turbidité 43

10 - La biréfringence d'écoulement 43

B - Montages expérimentaux 44
1 - Les écoulements à 2 dimensions 44
2 - Autres perturbations 45

V - MONTAGES EXPERIMENTAUX 46
A - Description du montage 47
1 - Le thermostat et la mesure des températures 47
2 - Le montage optique 50
B - L'écoulement 52
1 - La cellule 52
2 - L'obtention de l'écoulement 53
3 - La détermination des gradients de vitesse 55
C - La préparation des échantillons et le remplissage des .... cellules 58
1 - La préparation des échantillons 58
2 - Le remplissage des cellules 59

VI - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX 62
A - Généralités - Mesures à l'équilibre 63
1 - La température critique 64
2 - La transmission 64
3 - L'intensité diffusée 66
B - Mesures sous gradient de vitesse 66
1 - Généralités 66
a) L'intensité transmise 66
b) L'intensité diffusée 70
2 - La température de transition 75
3 - La température critique 76
a) L'intensité transmise 76
b) L'intensité diffusée 77
c) Discussion 81
4 - L'anisotropie 84
5 - Comportement en champ moyen 87
a) $\vec{k} \perp \vec{V}$ 89
b) $\vec{k} // \vec{V}$ 94
6 - Variations de la susceptibilité avec $\vec{k}$ et S 99

a) Variation avec $\vec{k}$ 99
b) Variation avec S 102
7 - Dimensionalité critique supérieure 103
8 - Conclusion 103
C - Dynamique du retour à l'équilibre 104
D - Biréfringence d'écoulement 108
E - Répartition des gradients de vitesse 112

Conclusion 114
Bibliographie 118
Publications jointes .....
I - Light scattering study of a critical mixture with shear flow, D. Beysens, M. Gbadamassi and L. Boyer, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1253 123
II - Shear-induced transition to mean-field critical behavior, D. Beysens and M. Gbadamassi, J. Phys. Lett. (Paris) 40 (1979) L 565 127
III - Shear-induced effects on critical concentration fluctuations, D. Beysens and M. Gbadamassi, Phys. Rev. A22 (1980) 2250 130
IV - Shear-induced birefringence in critical mixtures, D. Beysens and M. Gbadamassi, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 846 142
V - Shear and critical fluctuations, Instantaneous mapping of the velocity gradients, D. Beysens and M. Gbadamassi, Phys. Lett. 77A (1980) 171 145

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'étude des phénomènes critiques, c'est-à-dire des effets qui apparaissent lors d'une transition continue (ou du second ordre) a suscité un grand intérêt à cause de l'universalité des propriétés de systèmes physiques, par ailleurs très dissemblables[1].

Dans de tels systèmes, à l'équilibre thermodynamique, il est maintenant établi expérimentalement et théoriquement que ces effets sont dûs aux fluctuations d'une quantité "m", le paramètre d'ordre. Ce paramètre d'ordre est non nul pour une température T inférieure à la température critique T_c ($T < T_c$) alors qu'il s'annule pour $T > T_c$. La taille ξ (la longueur de correlation) des fluctuations de m croit lorsque T tend vers T_c et diverge à T_c.

Dans le voisinage immédiat du point critique, de nombreuses propriétés sont décrites par un ensemble de lois en puissance (lois d'échelle) caractérisées par des amplitudes et des exposants critiques. Les exposants, dont les valeurs sont universelles, ne dépendent que d'un nombre restreint de paramètres dont la dimension physique de l'espace. Seules les amplitudes dépendent du système considéré mais il existe entre elles des relations universelles.

Lorsqu'on s'éloigne du point critique, il est nécessaire de prendre en compte des corrections à ces lois en puissance qui, elles aussi, présentent des caractères universels.

Dans le cas des mélanges binaires, le paramètre d'ordre est la différence $m = C-C_c$. C est la concentration de l'un des constituants et C_c la concentration critique. La susceptibilité associée χ est $\left(\frac{\partial C}{\partial \mu}\right)_{P,T}$ et la compressibilité osmotique $\frac{1}{C^2}\ (\partial C/\partial \mu)_{P,T}$. $\mu = \mu_1-\mu_2$ est la différence des potentiels chimiques des constituants, P est la pression et T la température absolue.

Un progrès très important dans l'étude expérimentale des propriétés des fluides et des fluides critiques en particulier a été accompli grâce à l'avènement du laser. On a alors disposé d'une source de lumière intense, monochromatique et dont le vecteur d'onde $\vec{k}_o$ est parfaitement défini en grandeur et en direction. D'autre part, les techniques de résolution du spectre de la lumière diffusée ont été grandement améliorées[2].

Ainsi, la mesure de l'intensité de la lumière diffusée donne des informations sur l'amplitude des fluctuations et donc sur les propriétés thermodynamiques associées telle que la susceptibilité. Son spectre en fréquence révèle la dynamique des fluctuations. On peut alors en déduire les fonctions de correlation dépendant du temps et les coefficients cinétiques.

Ce travail, inspiré par une idée originale de P. Bergé, concerne l'étude par diffusion de la lumière des mélanges binaires hors équilibre. Les mélanges étudiés ont été le cychohexane/Aniline (C-A) ; l'Eau/Acide Isobutyrique (E-I) et le Nitrobenzène/n-Hexane (N-H). Ces mélanges ont été mis hors équilibre par l'action d'un gradient de vitesse (cisaillement hydrodynamique) dans un écoulement de Poiseuille. Les principaux aspects du phénomène peuvent être résumés comme suit.

Sans écoulement, à une température T près de T_c, on peut assimiler les fluctuations de concentration à des sphères de dimension ξ ayant une durée de vie τ.

Au cours de l'écoulement, ces fluctuations vont être convectées. Il sera alors possible de mesurer la répartition des vitesses dans le capillaire, par vélocimétrie laser par exemple. La présence d'un gradient de vitesse de valeur S, de temps caractéristique (S^{-1}) aura pour effet de déformer, voire même de supprimer ces fluctuations. Mais cette déformation ne sera possible que si les fluctuations ont le temps, avant de

disparaître par diffusion, de "sentir" le cisaillement, c'est-à-dire si leur durée de vie τ est supérieure à S^{-1}.

Ainsi le volume de correlation qui, au repos, était isotrope va devenir fortement anisotrope lorsque la condition $\tau > S^{-1}$ ou $S\tau > 1$ est remplie. Cette anisotropie va se refléter d'une part dans l'intensité diffusée conformément à ce qui a été dit précédemment, d'autre part dans le faisceau transmis par la détection d'une forte biréfringence d'écoulement.

Nos résultats expérimentaux confirment ces prévisions phénoménologiques. Nous avons en plus trouvé un changement de comportement de la susceptibilité dans la région $S\tau \simeq 1$. Ainsi :

- pour $S\tau < 1$, les variations de la susceptibilité en fonction du vecteur d'onde de transfert $\vec{k}$ et de la température sont les mêmes qu'à l'équilibre ($\chi \propto k^{-2}$ et $\chi \propto (T-T_c)^{-1,24}$)

- pour $S\tau > 1$, sa variation avec

a) la température est maintenant décrite par une théorie classique ou de champ moyen ($\chi \propto (T-T_c)^{-1}$)

b) le vecteur de transfert est en k^{-a} avec $a \simeq 0,5$.

La première approche théorique du phénomène a été faite par de Gennes[3]. Il ressort de cette étude que les paramètres pertinents sont $S\tau$ et $k\xi$. En outre, elle a permis de prévoir deux comportements de la fonction de correlation spatiale selon les valeurs de $S\tau$ par rapport à 1.

Par la suite, nous avons eu connaissance des travaux de Onuki et Kawasaki (O.K)[4]. Outre qu'ils ont montré que l'effet du gradient de vitesse n'est visible que lorsque la condition $S\tau > 1$ est remplie, les principaux résultats qu'ils ont obtenus sont :

- une anisotropie des fluctuations de concentration qui entraine celle des fonctions de correlation spatiale et temporelle.

- Un abaissement de la température critique.

- Les exposants critiques (de la susceptibilité et la courbe de coexistence) sont donnés par la théorie de champ moyen dans l'espace à 3 dimensions.

- le passage de 4 à 12/5 = 2,4 de la dimensionalité critique supérieure du système.

- Une forte biréfringence d'écoulement.

Nous allons maintenant exposer le plan de ce travail.

Dans le chapitre II, nous décrivons les principaux aspects du point critique de démixtion de deux liquides, puis les propriétés générales des phénomènes de transition de phase continue.

Dans le chapitre III, les méthodes de mesure des propriétés critiques des mélanges binaires et quelques résultats expérimentaux sont donnés. Un développement plus important est accordé aux techniques de diffusion de la lumière et de biréfringence d'écoulement.

Le chapitre IV donne un résumé des prévisions théoriques de Onuki et Kawasaki concernant les effets d'un écoulement avec gradient de vitesse constant. Les effets d'autres perturbations dissipatives sont ensuite passés en revue.

Le chapitre V concerne la description du montage expérimental utilisé pour l'étude des intensités transmise et diffusée. Puis les cellules, la préparation des échantillons, les méthodes d'obtention de l'écoulement et la détermination des gradients de vitesse sont décrites.

Dans le chapitre VI, nous rappelons d'abord les méthodes utilisées pour l'analyse des mesures dans les systèmes à l'équilibre, méthodes que nous avons étendues au cas des systèmes hors équilibre. Puis nous exposons et discutons nos résultats expérimentaux.

C H A P I T R E II

MELANGES BINAIRES A L'ÉQUILIBRE

II - A - INTRODUCTION - Le paramètre d'ordre

Considérons un système physique dans lequel une transition de phase continue se produit. On constate que cette transition intervient à la fin d'une ligne de transition du premier ordre ou courbe de coexistence. Pour des températures T inférieures à une température critique T_c, 2 phases peuvent coexister avec des propriétés différentes. Lorsque T tend vers T_c, les propriétés des 2 phases se ressemblent de plus en plus et au point critique , elles deviennent identiques.

De façon générale, on définit le paramètre d'ordre "m" pour caractériser une transition continue. Ce paramètre a les propriétés suivantes :

- Il est nul au-dessus du point critique mais il doit être non nul dans la région en-dessous de T_c.
- Il tend continuement vers zéro lorsque $T \to T_c$ par valeurs inférieures, cette condition assurant que la transition est continue.
- Pour $T < T_c$, il peut prendre 2 (ou plus) valeurs différentes dans des conditions physiques identiques.

Le champ conjugué de "m" est défini par $h = \frac{\partial \phi}{\partial m}$ où ϕ est le potentiel thermodynamique du système. A l'équilibre, h a la même valeur dans les 2 phases coexistantes.

Dans le cas de la transition liquide-gaz[5], le paramètre d'ordre est $m = \rho - \rho_c$ où ρ est la densité de l'une des phases et ρ_c la densité critique ; son champ conjugué est le potentiel chimique μ. Pour la transition paramagnétique-ferromagnétique[1] au point de Curie, m = M est l'aimantation spontanée et le conjugué est le champ magnétique appliqué H.

Une description analogue peut être faite dans les antiferromagnétiques au point de Néel[6], dans les transitions ferro-électriques[6], etc (voir référence 1). Dans tous ces systèmes, les anomalies critiques sont dûes aux fluctuations du paramètre d'ordre. Ces fluctuations croissent lorsque T se rapproche de T_c et elles divergent au point critique.

Le cas qui nous intéresse est celui d'un mélange binaire de deux liquides A et B. Ici, $m = C - C_c$ où C est la concentration de l'un des constituants et C_c la concentration critique. Le champ conjugué est $\mu = \mu_1 - \mu_2$; μ_1 et μ_2 étant les potentiels chimiques des 2 constituants. Le potentiel thermodynamique est alors l'énergie libre[7].

Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire ce qui se passe dans les mélanges binaires dans le voisinage du point critique. Puis nous rapporterons les idées directrices qui ont permis d'expliquer les phénomènes observés dans les transitions du second ordre.

II - B POINT CRITIQUE DE DEMIXTION D'UN FLUIDE BINAIRE

Alors que dans un fluide pur il existe une courbe de coexistence et un seul point critique, les mélanges binaires possèdent une surface de coexistence et une ligne de points critiques. Ceci est dû au gain d'un degré de liberté consécutif à l'addition d'un composant (règle de phase)[5]. L'intersection de la surface de coexistence avec un plan de pression constante est une courbe de coexistence analogue à celle d'un fluide pur. La figure II-1 représente celle du mélange nitroéthane/isooctane déterminée par Beysens[8].

Considérons un mélange de deux liquides à la concentration C_o. Tant que la température T du système est inférieure à une certaine valeur T_o, on constate l'existence de 2 phases qui sont chacune des mélanges de concentration $C_o^{(1)}$ et $C_o^{(2)}$ (voir figure II-1). Lorsqu'on élève la température, les concentrations $C_o^{(1)}$ et $C_o^{(2)}$ se rapprochent l'une de l'autre jusqu'à ce que, pour $T = T_o$, le système ne comporte plus qu'une phase de concentration C_o. La température T_o est une fonction de C_o et passe par un maximum*) qui correspond au point critique $(T_c ; C_c)$.

Considérons au voisinage du point critique 2 phases de concentrations très voisines C et $C + \delta C$ en équilibre. L'égalité de leur potentiel chimique $\mu(T, C+\delta C) = \mu(T,C)$ entraine qu'au point critique $(\partial\mu/\partial C)_{p,T} = 0$.

---

*) T_o passe par un minimum dans le cas de température critique inférieure[8].

Des conditions de stabilité permettent de montrer qu'au point critique[5]

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial C^2}\right)_{P,T} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial C^3}\right)_{P,T} > 0 \qquad \text{(II.1)}$$

Il résulte de cette propriété que la *susceptibilité* "osmotique" $\chi = (\partial C/\partial \mu)_{P,T}$, fonction réponse du système à une perturbation extérieure, *diverge* au point critique.

Considérons un mélange de concentration critique. Lorsque la température T est supérieure à T_c, le mélange est homogène, il n'existe qu'une seule phase. Supposons qu'on abaisse la température vers T_c.

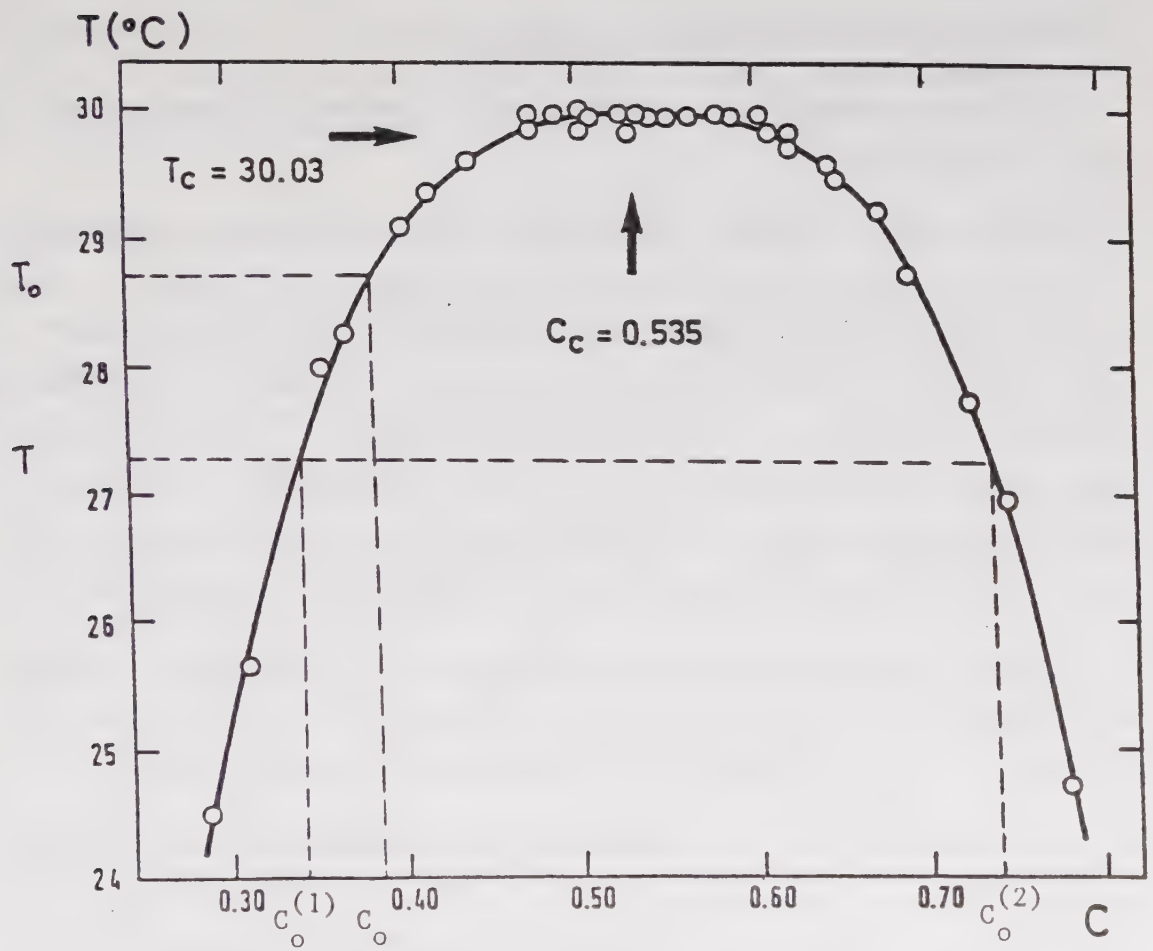


Figure II-1

Courbe de coexistence du mélange nitroéthane/isooctane (ref.[8]).

Près du point critique, les 2 phases sont pratiquement identiques si bien qu'il suffit de très peu d'énergie pour que des petites régions de l'une ou de l'autre phase (des fluctuations de concentration) se forment.

Au fur et à mesure que le système se rapproche du point critique ces fluctuations, caractérisées par leur taille ξ la longueur de corrélation, deviennent de plus en plus grandes. Pour décrire ce phénomène, on définit une fonction de correlation qui dépend de la température, du temps (pour tenir compte de l'évolution temporelle des fluctuations) et de la distance r séparant deux ponts du mélange.

Ceci montre la liaison très forte qui existe entre la divergence de la susceptibilité du système et celle de la longueur de correlation des fluctuations de concentration.

II - C THEORIES DES PHENOMENES CRITIQUES

Le développement de la théorie des phénomènes critiques s'est fait en 3 grandes étapes.

La première commence avec la théorie de Van der Waals (1873) pour la transition liquide-gaz. Ensuite, une approche similaire a été faite pour la transition paramagnétique-ferromagnétique par Weiss (1907). Cette approche a été étendue aux autres transitions, notamment à la transition ordre-désordre dans les cristaux par Landau (1937). Ces théories sont aujourd'hui connues sous le nom de théorie classique ou de champ moyen. Mais les expériences ont montré que dans le voisinage du point critique, ces théories ne sont pas quantitativement correctes.

Dans la seconde étape, le comportement des propriétés critiques est supposé décrit par des lois en puissance. Puis le concept de lois d'échelle a été introduite et l'idée d'universalité développée.

La dernière période commence avec le développement des méthodes de calcul qui sont basées sur ces idées des lois d'échelle et d'universalité. Nous ne citerons que quelques unes d'entre elles : la méthode du groupe de renormalisation[9], la théorie des modes couplés[10], etc...

Pour des raisons de commodité, ces théories seront présentées en adoptant un modèle magnétique. Le paramètre d'ordre sera donc l'aimantation M et le champ conjugué H, le champ magnétique.

II-C-1 Théorie classique

La théorie que nous allons exposer dans ses grandes lignes, celle de Landau[1,5], donne les mêmes résultats que celles de Van der Walls[1,5] et de Weiss[5]. Notamment les exposants prédits pour le comportement des fonctions thermodynamiques sont identiques. En outre, elle prédit comme les autres la même discontinuité de la chaleur spécifique au point critique et les mêmes relations entre les amplitudes critiques des fonctions. C'est certainement de cette constatation qu'est née l'idée d'universalité du phénomène.

Landau introduit la notion de paramètre d'ordre M dont nous avons précédemment donné les propriétés. Dans le voisinage du point critique ou M et $T - T_c$ sont petits, il admet que le potentiel thermodynamique ϕ peut être développé en séries de Taylor de M et $T - T_c$

$$\phi(T, M) = A_0(T) + A_1(T)\, M^2 + A_2(T)\, M^4 + \cdots \qquad (II.2)$$

Pour des raisons de symétrie, les termes impairs du développement sont nuls. Les coefficients $A_i(T)$ sont fonction de la pression et de la température et peuvent être développés autour de $T = T_c$. Dans la suite, on suppose que la pression P est fixée.

La condition de minimisation de ϕ et celle tenant compte de sa convexité permettent de montrer qu'il faut que

a) $A_1(T) > 0$ si $T > T_c$

$A_1(T) = 0$ si $T = T_c$

$A_1(T) < 0$ si $T < T_c$

$A_1(T)$ s'écrit alors $A_1 = a(T-T_c)$ où a est une constante.

b) $A_2(T) > 0$; on le prend égal à une constante, sa valeur étant celle à T_c ; $A_2(T_c) = b$.

Lorsqu'on introduit la température réduite $\varepsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$, les comportements prédits par les théories classiques sont :

a) $M = 0$ pour $T > T_c$

sur la courbe de coexistence, $T < T_c$

$$M = B\,(-\varepsilon)^{\beta} = \left(\frac{a\,T_c}{2b}\right)^{1/2} (-\varepsilon)^{1/2} \qquad \text{(II.3)}$$

b) la susceptibilité

$$\chi = C^{+}\,\varepsilon^{-\gamma} = \frac{1}{2a\,T_c}\,\varepsilon^{-1} \quad ; \quad (T > T_c\,,\ M = 0)$$

$$\chi = C^{-}\,(-\varepsilon)^{-\gamma'} = \frac{1}{4a\,T_c}\,(-\varepsilon)^{-1} \quad ; \quad (T < T_c\,,\ M \neq 0) \qquad \text{(II.4)}$$

c) sur l'isotherme critique

$$H = D\,M^{\delta} = 4b\,M^{3} \qquad (T = T_c) \qquad \text{(II.5)}$$

d) Les exposants de la chaleur spécifique $\alpha(T > T_c)$ et $\alpha'(T < T_c)$ sont tels que $\alpha = \alpha' = 0$ et la discontinuité de la chaleur spécifique s'écrit :

$$C_p(T>T_c) - C_p(T<T_c) = \frac{a^2\,T_c}{2b} \qquad \text{(II.6)}$$

e) Les relations entre les amplitudes critiques sont :

$$\frac{C^{+}}{C^{-}} = 2 \qquad \text{et} \qquad C^{+}\,B^{\delta-1}\,D = 1 \qquad \text{(II.7)}$$

Ces exposants sont regroupés dans la table II-1. Malheureusement ils sont en désaccord avec les expériences effectuées à 3 dimensions[6,11,12], le désaccord le plus flagrant étant la discontinuité de la chaleur spécifique. L'origine de ce désaccord est que dans ces théories les fluctuations, notamment celles du paramètre d'ordre, ont été négligées.

II - C -2 Théories modernes

a) *Préliminaires* : (voir référence 1)

Ces théories supposent que les propriétés sont décrites par des lois en puissance avec des exposants critiques. Elles introduisent le concept de lois d'échelle (fonctions homogènes) et d'universalité.

Définition des exposants critiques :

Soit une propriété A. On dira qu'elle se comporte asymptotiquement comme ε^{λ}, i.e. $A(\varepsilon) \sim \varepsilon^{\lambda}$, si la limite

$$\lambda \equiv \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\ln A(\varepsilon)}{\ln \varepsilon} \qquad \text{(II.8)}$$

existe. On écrira $A(\varepsilon) \sim A_o \varepsilon^{\lambda}$ où A_o et λ sont l'amplitude et l'exposant critiques associés à la propriété A. Ici aussi, $\varepsilon = (T-T_c)/T_c$ est la température réduite.

Lorsque $\lambda > 0$, la propriété tendra vers zéro pour $\varepsilon \to 0$. Si $\lambda < 0$, A va diverger au point critique. Si $\lambda = 0$, A présentera une singularité logarithmique.

Les fonctions homogènes généralisées

Soit une fonction positive et continue f(x) de la variable x. f(x) est par définition une fonction homogène si pour toutes valeurs du paramètre λ,

$$f(\lambda x) = g(\lambda) f(x) \qquad \text{(II.9)}$$

où $g(\lambda)$ est une fonction non spécifiée, mais elle doit être de la forme

$$g(\lambda) = \lambda^{p} \qquad \text{(II.10)}$$

et p est appelé le degré d'homogénéité de la fonction f(x). On montre que si la forme fonctionnelle de $g(\lambda)$ est connue et si on connait $f(x = x_o)$, alors f(x) est connue pour tout x , le calcul de f(x) se faisant par un simple changement d'échelle.

Cette définition peut être généralisée aux fonctions de plusieurs variables. Dans le cas de 2 variables x et y, on définit une fonction

homogène généralisée par :

$$f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda f(x,y) \quad \text{ou} \quad f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^p f(x,y) \tag{II.11}$$

Alors f(x,y) peut s'écrire

$$f(x,y) = y^p f(x/y, 1) = y^p F(x/y) \quad \text{ou} \quad f(x,y) = x^p f(1, y/x) = x^p \mathcal{F}(y/x) \tag{II.12}$$

f(x,y) s'écrit donc soit comme le produit de y^p par une fonction F(x/y) qui ne dépend que de x/y, soit comme le produit de x^p par une fonction $\mathcal{F}$ (y/x) qui ne dépend que de y/x.

b) *Lois d'échelle pour les fonctions thermodynamiques* :

On suppose que les fonctions thermodynamiques sont des fonctions homogènes généralisées[13]. Si on considère le potentiel de Gibbs G(T,H), il existe donc 2 paramètres a et b qui ne sont pas connus, tels que pour toutes valeurs du nombre λ, on peut écrire

$$G(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) = \lambda G(\varepsilon, H) \tag{II.13}$$

Tous les exposants statiques peuvent alors s'exprimer en fonction de a et b. Par exemple, pour calculer l'exposant β (courbe de coexistence), on dérive II-13 par rapport à H.

$$\lambda^b \frac{\partial [G(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H)]}{\partial (\lambda^b H)} = \lambda \frac{\partial G(\varepsilon, H)}{\partial H} \tag{II.14}$$

Puisque $(\partial G/\partial H)_T = -M$, on a alors

$$\lambda^b M(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) = \lambda M(\varepsilon, H) \tag{II.15}$$

Cette expression étant indépendante de la valeur de λ, on fait $\lambda = \left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)^{1/b}$ et on considère le comportement de l'aimantation M

lorsque $H = 0$ et $\varepsilon \to 0$. Il vient

$$M(\varepsilon, 0) = (-\varepsilon)^{(1-b)/a} M(-1, 0) \qquad \text{(II.16)}$$

Or la courbe de coexistence est décrite par $M(\varepsilon,0) \sim (-\varepsilon)^{\beta}$, il résulte que

$$\beta = \frac{1-b}{a} \qquad \text{(II.17)}$$

Des calculs analogues permettent de déduire les autres exposants définis dans II-3 à 7

$$\delta = \frac{b}{1-a} \qquad \gamma = \frac{2b-1}{a} = \gamma'$$

$$\alpha = 2 - \frac{1}{a} = \alpha' \qquad \text{(II.18)}$$

En outre il existe des relations universelles entre ces exposants

$$\beta(\delta - 1) = \gamma$$

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2 \qquad \text{(II.19)}$$

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

L'équation d'état décrivant le système peut s'écrire :

$$m = F(h) \quad \text{ou} \quad h = \mathcal{F}(m) \qquad \text{(II.20)}$$

où m et h sont des variables normalisées définies par

$$m \equiv |\varepsilon|^{-\beta} M(\varepsilon, H) \quad \text{et} \quad h \equiv |\varepsilon|^{-\beta\delta} H(\varepsilon, M) \qquad \text{(II.21)}$$

Ces résultats montrent :

- que les relations d'inégalités entre les exposants critiques obtenues à partir des relations thermodynamiques se révèlent être des relations *d'égalité*.

- qu'il suffit de connaitre la valeur de 2 exposants pour pouvoir déterminer celle de tous les autres.

- que la courbe de variation de $m = M/|\varepsilon|^{\beta}$ en fonction de $h = H/|\varepsilon|^{\beta\delta}$ est la même pour toutes les températures.

c) *Lois d'échelle des fonctions de correlation*

Considérons la fonction de correlation $\mathcal{G}(r,T,t)$ où $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ est la distance entre 2 points du système. Elle s'écrit

$$\mathcal{G}(\vec{r}, T, t) \equiv \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} e^{i(\vec{k}.\vec{r} - \omega t)} \mathcal{S}(\vec{k}, T, \omega) \qquad (II.22)$$

où $\mathcal{S}(T,\omega,\vec{k})$, la transformée de Fourier et de Laplace de la fonction de correlation, est le facteur de structure généralisé. La fonction de correlation indépendante du temps t (statique) est donc

$$\mathcal{G}(\vec{r}, T) \equiv \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}.\vec{r}} \mathcal{S}(\vec{k}, T) \qquad (II.23)$$

avec

$$\mathcal{S}(\vec{k}, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \mathcal{S}(\vec{k}, T, \omega)$$

le facteur de structure statique.

Lois d'échelle pour la fonction de correlation statique[14]

1) Le concept de base est celui d'une longueur de correlation ξ unique qui diverge à la température critique comme

$$\xi = \xi_0 \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\nu} = \xi_0 \varepsilon^{-\nu} \qquad (II.24)$$

et qui est une mesure de l'écart à la température critique.

2) L'hypothèse est que $\mathcal{G}(r,\xi)$ est une fonction homogène de r et ξ^{-1}, ce qui permet d'écrire conformément à II-12

$$\mathcal{G}(r, \xi) = \xi^{u} \mathcal{G}(r/\xi) \qquad (II.25)$$

3) $\mathcal{G}(r,\xi)$ n'a pas de discontinuité au point critique pour r fini

$$\lim_{T \to T_c^+} \mathcal{G}(r) = \lim_{T \to T_c^-} \mathcal{G}(r) \qquad (II.26)$$

ce qui entraine l'égalité des exposants pour $T > T_c$ et $T < T_c$.

Il en résulte que $\mathcal{G}(r,\xi)$ est essentiellement déterminé par ses comportements limites. Une conséquence importante elle aussi est que le facteur de structure statique est aussi une fonction homogène de k et ξ et peut s'écrire

$$\mathcal{S}(k,\xi) = k^{y}\, \mathcal{S}(k\xi) \qquad \text{(II.27)}$$

avec $y = -(d+u)$, d étant la dimension de l'espace.

Lois d'échelle dynamique

Férrell et al[15] et Halperin et Hohenberg[14] ont étendu aux phénomènes dynamiques les lois d'échelle de correlation statique. Ils postulent l'existence d'une fréquence caractéristique Γ_c (inverse d'un temps) qui est fonction de la température. Cette fréquence est telle que la moitié de l'aire totale intégrée sous la courbe du facteur de structure en fonction de la fréquence est comprise entre $-\Gamma_c$ et $+\Gamma_c$. Cette définition s'écrit

$$\frac{\int_{-\Gamma_c}^{\Gamma_c} \frac{d\omega}{2\pi}\, \mathcal{S}(k,\xi,\omega)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi}\, \mathcal{S}(k,\xi,\omega)} = \frac{1}{2} \qquad \text{(II.28)}$$

L'hypothèse des lois d'échelle dynamique est que $\Gamma_c(k,\xi)$ est une fonction homogène de degré z des variables k et ξ^{-1}

$$\Gamma_c(\xi,k) = k^{z}\, \Gamma_c(k\xi) \qquad \text{(II.29)}$$

d) *Quelques exemples*

Pour relier ce formalisme mathématique aux systèmes réels, Kadanoff[6,16] considère un système de N spins sur un réseau dans un espace de dimension d. Ce système peut être décrit soit comme des spins de moments σ_i aux noeuds du réseau, soit comme un ensemble de cellules de moments σ_c contenant chacune L^d spins. L est telle que $a \ll La \ll \xi$, a étant le pas du réseau et ξ la longueur de correlation. Les paramètres de couplage seront différents dans les 2 cas. Si $G(\varepsilon,H)$ et $G(\tilde{\varepsilon},\tilde{H})$ désignent les potentiels de Gibbs dans les 2 configurations,

l'équivalence des 2 descriptions implique :

$$\overline{G}(\tilde{\varepsilon}, \tilde{H}) = L^d \overline{G}(\varepsilon, H) \tag{II.30}$$

D'autre part, $\tilde{\varepsilon}$ et $\tilde{H}$ sont respectivement fonction de ε et H et dépendent tous les deux de L. Kadanoff propose la transformation

$$\varepsilon \to \tilde{\varepsilon} = L^y \varepsilon \qquad \text{et} \qquad H \to \tilde{H} = L^x H \tag{II.31}$$

II-30 s'écrit alors :

$$\overline{G}(L^y \varepsilon, L^x H) = L^d \overline{G}(\varepsilon, H) \tag{II.32}$$

qui est de la forme II-11. Les exposants sont alors donnés par II-17 et 18 en posant $a = \frac{y}{d}$ et $b = \frac{x}{d}$

$$\beta = \frac{d-x}{y} \quad ; \quad \gamma = \frac{2x-d}{y} = \gamma'$$
$$\delta = \frac{x}{d-y} \quad ; \quad \alpha = 2 - \frac{d}{y} = \alpha' \tag{II.33}$$

La fonction de correlation s'écrit

$$\begin{aligned} g(r, \varepsilon, t) &= L^{2(x-d)} g(\tilde{r}, \tilde{\varepsilon}, t) \\ &= L^{2(x-d)} g(L^{-1} r, L^y \varepsilon, t) \end{aligned} \tag{II.34}$$

en tenant compte des transformations

$$r \to \tilde{r} = r/L \qquad \text{et} \qquad \varepsilon \to \tilde{\varepsilon} = L^y \varepsilon \tag{II.35}$$

La fonction de correlation statique (indépendante du temps) peut s'écrire sous la forme indépendante de L

$$g(r, \varepsilon) = |\varepsilon|^{2(d-x)/y} g(r |\varepsilon|^{1/y}) \tag{II.36}$$

Puisque $g(r,\xi)$ est une fonction homogène de r et ξ^{-1}, il résulte que $\xi^{-1} \propto \varepsilon^{1/y}$ ce qui entraine

$$\nu = \frac{1}{y} \tag{II.37}$$

D'autre part les calculs numériques approchés ou exacts et les expériences ont permis de déterminer le comportement asymptotique de la fonction de corrélation. A l'approche du point critique

$$G(r) \quad \alpha \quad \left(\frac{1}{r}\right)^{d-2+\eta} \; g(r/\xi) \qquad \text{(II.38)}$$

Si dans II-35, on fait L = r, on obtient

$$G(r,\varepsilon) \quad = \quad r^{2(2-d)} \; G(1, r/\varepsilon^{-\nu}) \qquad \text{(II.39)}$$

il résulte de la comparaison des exposants de r dans II-38 et 39 que $-2(x-d) = d-2+\eta$ qui entraine en tenant compte de II-33

$$\gamma = (2-\eta)\,\nu \qquad \text{(II.40)}$$

e) *Universalité*

Les résultats des études théoriques sur des modèles et les expériences montrent que par leur comportement, les systèmes physiques peuvent être divisés en classes d'universalité (ou d'équivalence)[1].

Dans chaque classe, les exposants sont universels et la connaissance de deux d'entre eux suffit pour les connaître tous. A part les facteurs d'échelle, le comportement asymptotique des propriétés critiques des systèmes d'une même classe sont identiques. La répartition des systèmes dans ces classes se fait selon :

- la dimension d de l'espace
- le nombre de composantes n du paramètre d'ordre
- la nature et le taux de décroissance des interactions à longue portée pourvu que cette décroissance soit assez lente[17,18].

II - C - 3 Critère de Ginzburg

Nous avons indiqué que dans le voisinage du point critique les résultats des théories de champ moyen sont en désaccord avec les résultats expérimentaux, ce désaccord étant dû au fait que les fluctuations sont négligées. On s'attend donc, à ce que ces théories soient valables lorsque les fluctuations sont faibles. En effet, lorsqu'on s'écarte suffisamment du point critique, c'est-à-dire si ε est beaucoup plus

grand qu'une valeur critique ε_c, l'accord est plus satisfaisant. ε_c est donné par[6,19]

$$\varepsilon_c = \frac{1}{32\,\pi^2}\left(\frac{k_B}{\Delta C \cdot \lambda^3}\right)^2 \qquad \text{(II.41)}$$

avec $\lambda = \left(\frac{C}{2aT_c}\right)^{1/2}$ et ΔC donné par l'équation II-6. Dans ce domaine $\varepsilon \gg \varepsilon_c$, les fluctuations du paramètre $\langle \delta M^2 \rangle$ sont beaucoup plus faibles que le paramètre d'ordre M^2. D'autre part, si on considère le domaine $\varepsilon < \varepsilon_c$, et qu'on calcule $\langle \delta M^2 \rangle / M^2$ en faisant apparaitre explicitement la dimension d'espace d, on montre que[20]

$$\frac{\langle \delta M^2 \rangle}{M^2} \propto \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{(d-4)/2} \qquad \text{(II.42)}$$

Ainsi si d est supérieure à 4, les fluctuations du paramètre d'ordre peuvent être négligées devant le paramètre d'ordre, dans ce cas, la théorie de Landau est correcte. Ce résultat a été confirmé par la théorie du groupe de renormalisation[21] qui a introduit le concept de dimensionalité critique supérieure d_c. Lorsque

$d > d_c$, le système est décrit par une théorie classique.

$d = d_c$, les théories de champ moyen restent valables mais sont quelque peu modifiées par l'addition d'un comportement légèrement singulier tel que des corrections logarithmiques.

$d < d_c$, le système est décrit par les théories modernes.

Les principes essentiels des théories des phénomènes critiques sont exposés. Il n'entre pas dans le cadre de ce travail, essentiellement expérimental, d'aborder les méthodes de calcul utilisées pour la détermination théorique des exposants critiques. Nous invitons ceux qui sont intéressés par cet aspect théorique à se référer à la collection "Phase transitions and critical phenomena"[22]. A titre de comparaison, nous présentons dans la table II-1 les valeurs de certains exposants obtenues par la théorie de champ moyen[1] et celle du groupe de renormalisation[23] pour la seule classe d'équivalence n = 1 ; d = 3 à laquelle appartiennent les fluides.

exposant	Théories classiques	groupe de renormalisation	expérience
γ	1	1,2402 ± 0,0009	1,2 - 1,3
ν	0,5	0,6300 ± 0,0008	0,62- 0,64
α	0	0,1098 ± 0,0022	0,11
β	0,5	0,325 ± 0,001	0,32- 0,34
η	0	0,0315 ± 0,0024	$\simeq$ 0,03

Table II-1

Valeurs des exposants critiques données par les théories classiques[1], *la théorie du groupe de renormalisation*[23] *et mesurées dans les mélanges binaires*[24-25].

C H A P I T R E III

ETUDE EXPERIMENTALE DES MELANGES BINAIRES

ETUDE EXPERIMENTALE DES MELANGES BINAIRES

L'étude expérimentale des propriétés des systèmes critiques a été entreprise depuis longtemps[6,11,12]. Elle a permis d'une part de tester les prévisions théoriques et ainsi de déterminer les exposants et les amplitudes critiques.

Des articles de revue ont déjà été consacrés aux propriétés des fluides et plus particulièrement à celles des mélanges binaires[24-27]. Nous n'aborderons pas ici les problèmes techniques liés à l'expérimentation et à l'analyse des mesures, ceux-ci étant bien explicités dans les références citées. Nous nous contenterons de donner les techniques utilisées et les principaux résultats obtenus.

De nombreux exposants ont été déterminés par des techniques de diffusion, les plus utilisées étant : la diffusion des rayons X à petits angles[28], des neutrons[29] et de la lumière[2]. Elles donnent des informations concernant la taille et la dynamique des fluctuations critiques.

Dans ce travail, nous avons utilisé la technique de diffusion de la lumière qui est particulièrement indiquée pour l'investigation des propriétés des mélanges binaires. En effet, la longueur d'onde de la lumière visible est du même ordre de grandeur que la longueur de corrélation des fluctuations de concentration dans un grand domaine de température. Pour la mise en évidence directe de la contribution de ces fluctuations à l'indice de réfraction moyen, des mesures de biréfringence d'écoulement ont été faites.

III - A - LA DIFFUSION DE LA LUMIERE

Le schéma de principe d'une expérience de diffusion de la lumière est représenté dans la figure III-1. Il consiste à envoyer un faisceau de lumière monochromatique de vecteur d'onde $\vec{k}_o$ et de fréquence ω_o dans un milieu dense et transparent. La lumière diffusée, de vecteur d'onde $\vec{k}_d$ et de fréquence ω_d, dans une direction faisant un angle θ (l'angle de diffusion) avec celle du faisceau incident est recueillie par un détecteur placé à la distance R. L'intersection du faisceau incident et du faisceau diffusé définit le volume diffusant.

Le détecteur est, suivant le cas, un dispositif optique qui mesure l'intensité diffusée I ou un spectromètre optique qui donne, en fonction de la fréquence, la distribution de l'intensité $I(\omega)$ (le spectre de la lumière diffusée).

L'origine de la diffusion est la présence d'inhomogénéités dans l'indice de réfraction du milieu. Dans les mélanges binaires, ces inhomogénéités sont principalement dûes aux fluctuations de concentration. Lorsque le système se rapproche de sont point critique, ces fluctuations deviennent de plus en plus grande et par conséquent le système diffuse très fortement la lumière. C'est l'opalescence critique.

L'intensité de la lumière diffusée peut s'écrire[2]

$$\bar{I}(k,\omega) = \frac{I_o k^4}{16\pi^2 R^2 \varepsilon^2} \sin^2\phi \; \mathcal{J}(k,\omega) \qquad \text{(III.1)}$$

où k et ω sont les variations de vecteur d'onde et de fréquence entre la lumière incidente et la lumière diffusée. La conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie permet de relier $\vec{k}$ aux vecteurs d'onde $\vec{k}_o$ et $\vec{k}_d$ et ω aux fréquences ω_o et ω_d

$$\vec{k} = \vec{k}_o - \vec{k}_d$$
$$\omega = \omega_o - \omega_d \qquad \text{(III.2)}$$

Lors de la diffusion, la variation relative d'énergie du photon diffusé est négligeable et on peut écrire $|\vec{k}_o| \simeq |\vec{k}_d| = k_o$, alors

$$|\vec{k}| = \frac{4\pi n}{\lambda_o} \sin\frac{\theta}{2} = 2 k_o \sin\frac{\theta}{2} \qquad \text{(III.3)}$$

où n est l'indice de réfraction du milieu et λ_o la longueur d'onde de la lumière incidente.

I_o est l'intensité de la lumière incidente, $\varepsilon = n^2$, la constante diélectrique moyenne du milieu. ϕ est l'angle entre le champ électrique de la lumière incidente et la direction de la lumière diffusée. Enfin $\mathcal{S}(k,\omega)$ est le facteur de structure généralisé défini dans le paragraphe II-C-2.

Le spectre de la lumière diffusée par un mélange binaire est composé de 3 raies[30].

- 2 raies Brillouin correspondant à des fluctuations qui se propagent à la vitesse V_s. Ces raies, dûes aux fluctuations de pression, sont déplacées par effet Doppler de $\pm V_s k$ par rapport à la fréquence de la lumière incidente. En outre, elles sont élargies et ont une largeur Γ_B consécutive aux processus dissipatifs (viscosité, couplage aux autres modes).

- 1 raie centrale centrée sur la fréquence de la lumière incidente correspondant à des modes de diffusion. Dans toute sa généralité, cette raie contient les effets combinés des fluctuations d'entropie (diffusion thermique) et des fluctuations de concentration (diffusion de masse).

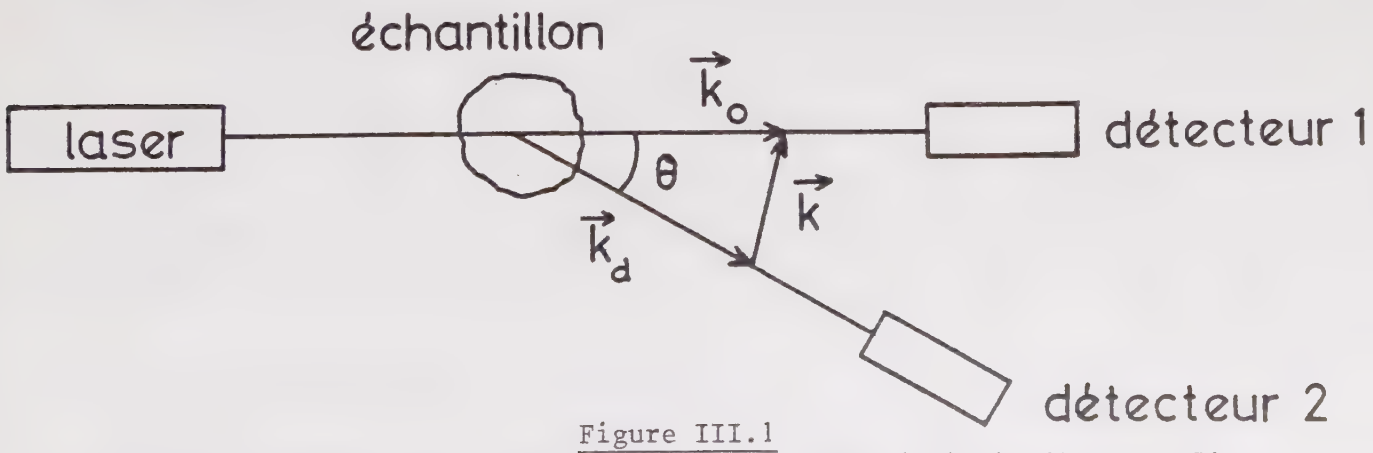


Figure III.1

Schéma de principe d'une expérience de diffusion de la lumière. Le détecteur 1 sert à mesurer la lumière transmise (turbidité) et le détecteur 2 la lumière diffusée.

Mais dans la plupart des mélanges binaires critiques, elle est constituée par la superposition de 2 raies l'une d'entropie de largeur Γ_s (liée à la diffusivité thermique) et l'autre de concentration de largeur plus fine Γ_c

Lorsque le système se rapproche de son point critique, ce sont les fluctuations de concentration qui sont les plus importantes. L'intensité correspondante, selon l'extension de la théorie d'Ornstein et Zernike[1] faite par Fisher[12] est proportionnelle au facteur de structure statique $\mathcal{S}(k)$ qui est le produit de la susceptibilité osmotique $\chi = \left(\frac{\partial c}{\partial \mu}\right)_{P,T}$ par la transformée de Fourier de la fonction de correlation. Elle s'écrit[31]

$$\underline{I}(k) = \underline{I}_o \frac{\pi^2}{\lambda_o^4} \left(\frac{\partial n^2}{\partial c}\right)^2_{\underline{\rho},T} \frac{k_B T}{(\partial \mu/\partial c)_{\underline{\rho},T}} \frac{\cos^2\phi}{\left(1 + k^2\xi^2\right)^{1-\eta/2}} \qquad \text{(III.4)}$$

La turbidité $\mathcal{S}$ est l'atténuation que subit la lumière lorsqu'elle se propage dans un milieu qui la diffuse sans l'absorber. Elle est donc directement liée à l'intensité diffusée et est en fait égale à l'intensité diffusée sur tout l'angle solide. Son expression est[31]

$$\mathcal{S} = \frac{2\pi^2}{\lambda_o^4} \left(\frac{\partial n^2}{\partial c}\right)^2_{\underline{\rho},T} \frac{k_B T_c}{(\partial \mu/\partial c)_{\underline{\rho},T}} F(a) \qquad \text{(III.5)}$$

avec

$$F(a) = \frac{\left[(1+2a)^{\eta/2} - 1\right]\left[1 + a\left(2 - \frac{\eta}{2}\right) + a^2\left(2 + \frac{\eta}{2} + \frac{\eta^2}{4}\right)\right] - \eta a (1+a)}{a^3 \frac{\eta}{2}\left(1 + \frac{\eta}{2}\right)\left(2 + \frac{\eta}{2}\right)}$$

et $a = \left(\frac{2\pi}{\lambda_o}\xi\right)^2$. Expérimentalement, on mesure la transmission $\mathcal{T}$ qui est le rapport I_t/I_o des intensités transmise et incidente. La turbidité $\mathcal{S}$ est reliée à la transmission par :

$$\mathcal{S} = -\frac{1}{L} \ln \mathcal{T} \qquad \text{(III.6)}$$

où L est la longueur du parcours de la lumière dans le liquide.

La largeur de la raie des fluctuations de concentration Γ_c correspond à la fréquence caractéristique définie dans le paragraphe II-C-2 puisque la contribution des autres fluctuations au spectre est faible. Kawasaki[10,32], utilisant la théorie des modes couplés, a montré (en supposant $\eta = 0$) que Γ_c s'écrit :

$$\Gamma_c = A\, k^3\, F(x) \qquad \text{(III.7)}$$

où

$$A = \frac{3\pi}{8} D\, \xi = \frac{k_B T}{16\, \eta^*}$$

η^* est la viscosité haute fréquence, $x = (k\xi)^{-1}$ et

$$F(x) = \frac{2}{\pi}\left[x + x^3 + (1 - x^4) \operatorname{arc\,tg} \frac{1}{x} \right]$$

Les comportements asymptotiques de F(x) sont :

$$F(x) \to 1 \qquad \text{si} \quad x \ll 1 \quad \text{ou} \quad k\xi \gg 1$$

$$F(x) \to \frac{8}{3\pi}\left(x + \frac{3}{5}\frac{1}{x}\right) \qquad \text{si} \quad x \gg 1 \quad \text{ou} \quad k\xi \ll 1 \qquad \text{(III.8)}$$

Des expressions plus précises de Γ_c ont été obtenues par la théorie du groupe de renormalisation[33]. III-7 permet de définir le coefficient de diffusion mutuelle

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta(\varepsilon)} \frac{1}{\xi} \propto \frac{\varepsilon^{\nu}}{\eta(\varepsilon)} \qquad \text{(III.9)}$$

dont l'exposant est proche de celui de la longueur de correlation puisque la viscosité $\eta(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-0,04}$[34].

III - B LA BIREFRINGENCE D'ECOULEMENT

La biréfringence d'écoulement ou effet Maxwell apparait dans un fluide soumis à un gradient de vitesse S[35]. Elle est consécutive

à l'anisotropie provoquée par l'orientation ou la déformation des molécules du fluide . Lorqu'un faisceau de lumière linéairement polarisé traverse le fluide, il se décompose en 2 faisceaux polarisés dans les directions $\vec{e}_1$ et $\vec{e}_2$ des 2 lignes neutres auxquelles correspondent les indices n_1 et n_2. Ces 2 lignes neutres sont dans le plan de l'écoulement et leur direction fait un angle Δ avec celle de l'écoulement. Ces 2 faisceaux émergent avec une différence de phase φ puisqu'ils se propagent avec des vitesses différentes

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0}(n_1 - n_2)L = \frac{2\pi}{\lambda_0}\delta n\, L \qquad \text{(III.10)}$$

L et λ_0 étant le parcours du faisceau dans l'échantillon et la longueur d'onde de la lumière incidente.

Pour les fluides purs, Δ est égal à 45° quelque soit la valeur du gradient de vitesse S. De son côté, δn croit proportionnellement à S. Pour des solutions de grosses molécules, les phénomènes sont plus complexes. L'angle Δ tend toujours vers 45° pour les faibles valeurs de S et lorsque S croit, Δ décroit et tend vers une limite qui peut être nulle. δn présente une saturation pour les valeurs élevées de S lorsque la biréfringence résulte de l'orientation de particules rigides. Pour des particules déformables, δn peut même croitre plus vite que S.

Dans le cas des mélanges binaires près de leur point critique, nous verrons dans les chapitres IV et VI qu'un gradient de vitesse rend anisotropes les fluctuations de concentration en les déformant, voire même en les supprimant dans une direction. Il peut en résulter une anisotropie de la partie singulière de l'indice de réfraction.

De façon générale, une propriété physique d'un mélange binaire critique peut se décomposer en une contribution régulière et une contribution critique ou singulière. Pour l'indice de réfraction, la contribution critique est très faible. Il est donc possible de faire un développement limité qui, au premier ordre s'écrit

$$n = n_{reg} + n_{Cr} \qquad \text{(III.11)}$$

Suivant les lignes neutres, on a donc $n_i = n_{reg} + n_{Cr}^{(i)}$ $(i = 1,2)$. Dans une expérience de biréfringence, la partie régulière de l'indice disparait

puisqu'on ne mesure que δn. Elle permet par conséquent de mettre facilement en évidence de très faibles contributions qui n'ont jamais pû être mesurées par des méthodes conventionnelles.

III - C DETERMINATIONS DES EXPOSANTS

1) *Les exposants γ, ν et η*

De ce qui a été dit concernant la diffusion de la lumière.

a) L'exposant γ décrivant la susceptibilité osmotique peut être déduit de la courbe de variation :

- de la turbidité (ou de la transmission) avec la température dans le domaine où $k_o \xi \ll 1$
- de l'intensité diffusée en fonction de la température si $k\xi \ll 1$. Cette condition peut être remplie soit en faisant k très petit (diffusion a très petits angles) soit en faisant ε petit c'est-à-dire loin de la température critique (les autres contributions à la diffusion de la lumière étant toutefois négligeables).

b) La longueur de correlation ξ et par conséquent l'exposant ν peut être déterminée en considérant la variation.

- angulaire de l'intensité diffusée à une température fixée
- de la turbidité en fonction de la température dans le domaine $k_o \xi \gtrsim 1$.
- de la largeur de la raie des fluctuations de concentration en fonction de la température dans le domaine $k\xi \ll 1$ où la fonction $F(x) \simeq 1$.

c) La mesure de l'exposant η est très difficile et se manifeste en premier lieu par la valeur de γ différente de 2ν.

2) *L'exposant α*

Il caractérise la divergence de la partie singulière de la chaleur spécifique à pression et concentration constantes et s'écrit $C_{P,C_c} = \frac{A}{\alpha} \varepsilon^{-\alpha}$. Sa détermination est difficile et délicate parce que d'une part il est faible (de l'ordre de 0,1), d'autre part parce que la partie régulière n'est en général pas négligeable même dans la région critique. Il a été déduit des mesures

- directe de chaleur spécifique par calorimétrie [36]
- de variation de densité [37] ou de volume [38]

- de la diffusivité thermique obtenue par diffusion de la lumière[39]
- de l'indice de réfraction par interférométrie[40]

3) *L'exposant β*

Il décrit la variation du paramètre d'ordre m en fonction de la température ; $m = B|\varepsilon|^{\beta}$. C'est l'exposant qui a été le mieux déterminé. Le principe de sa détermination est de mesurer la concentration de chaque phase dans la région inhomogène en fonction de la température. Citons entre autres :

- la méthode visuelle[41] qui consiste à mesurer la température de transition T_o (voir figure II-1) à laquelle le ménisque apparait dans un ensemble d'échantillons de concentrations différentes
- la mesure de densité[42]
- la mesure d'indice de réfraction[43].

Les valeurs expérimentales de ces exposants sont regroupées dans la table II-1.

CHAPITRE IV

THEORIE DES MELANGES BINAIRES HORS EQUILIBRE

Dans le chapitre II, nous avions indiqué que la susceptibilité d'un fluide diverge au point critique. D'où une grande sensibilité du système à toute perturbation extérieure. Onuki et Kawasaki (O.K) ont étudié théoriquement l'effet d'un écoulement et particulièrement d'un écoulement avec gradient de vitesse sur les propriétés critiques des fluides.

IV - A- EFFETS D'UN GRADIENT DE VITESSE

IV- A.1 La température de transition

Considérons un mélange binaire près de son point critique. On lui fait subir un écoulement défini par un champ de vitesse $\vec{V}(\vec{r})$ tel que :

$$\vec{V}(\vec{r}) = S\, y\, \vec{e}_x \qquad \text{(IV.1)}$$

où $\vec{e}_x$ est le vecteur unitaire dans la direction Ox. Il est donc soumis à un gradient de vitesse S (de temps caractéristique S^{-1}). S'il n'y a pas de gradient de vitesse (écoulement à vitesse uniforme S = 0), les fluctuations seraient simplement convectées par l'écoulement et rien ne se passerait. Mais si S est non nul, il va résulter un effet qui peut être schématisé comme suit : (voir figure IV-1).

a) A l'équilibre, au temps $t = 0$ ($S = 0$), les volumes de correlation sont isotropes et caractérisés par une longueur de correlation ξ.

b) Lorsque le cisaillement est appliqué ($t \neq 0$; $S \neq 0$), les éléments de volume du liquide sont convectés par l'écoulement mais n'ont pas tous la même vitesse. Il en résulte un déplacement relatif des éléments de volume dans la direction du cisaillement entrainant une déformation des volumes de correlation ; d'où une anisotropie.

Le temps pendant lequel ces fluctuations sont cisaillées est de toute évidence limité par leur durée de vie propre $\tau = 1/\Gamma_c$. D'autre part, pour qu'un effet soit clairement visible, il faut que la déformation des volumes de correlation soit supérieure à leur taille ξ ; c'est-à-dire

$V\tau = S\xi\tau > \xi$

$$S\tau > 1 \qquad \text{(IV.2)}$$

On peut introduire une longueur caractéristique du gradient de vitesse k_c^{-1}. Ainsi, les fluctuations de taille ξ telles que $\xi < k_c^{-1}$ seront peu affectées par cisaillement et celles qui sont telles que $\xi > k_c^{-1}$ seront

dramatiquement déformées. k_c est définie par

$$\tau = \Gamma_c^{-1}(k = k_c) = S^{-1} \qquad \text{ou} \qquad k_c = \left(\frac{16\,\eta\,S}{k_B\,T_c}\right)^{1/3} \tag{IV.3}$$

où $\Gamma_c(k)$ est donnée par l'équation III-7 avec $F(x) = 1$. La condition IV-2 s'écrit alors :

$$\xi > k_c^{-1} \qquad \text{ou} \qquad k_c\,\xi > 1 \tag{IV.4}$$

Il est enfin possible de définir une température de transition T_s telle que $T_s = T(S\tau = 1) = T(k_c\xi = 1)$

$$\frac{T_s - T_c}{T_c} = \left(\frac{16\,\eta\,\xi_o^3\,S}{k_B\,T_c}\right)^{1/3\nu} \tag{IV.5}$$

Deux domaines de température peuvent alors être déterminés :

a) $\frac{T-T_c}{T_c} = \frac{\Delta T}{T_c} > \frac{T_s - T_c}{T_c}$ (domaine de faible cisaillement), dans ce domaine, l'effet du gradient de vitesse est faible ou nul.

b) $\frac{\Delta T}{T_c} < \frac{T_s - T_c}{T_c}$ (domaine de fort cisaillement). Dans ce domaine, on s'attend à ce que les fluctuations du paramètre d'ordre soient sérieusement affectées au cours de l'écoulement.

de Gennes[3] et O.K[4] ont abouti aux mêmes conclusions. En outre par une approche qualitative, de Gennes montre que la durée de vie des fluctuations est réduite.

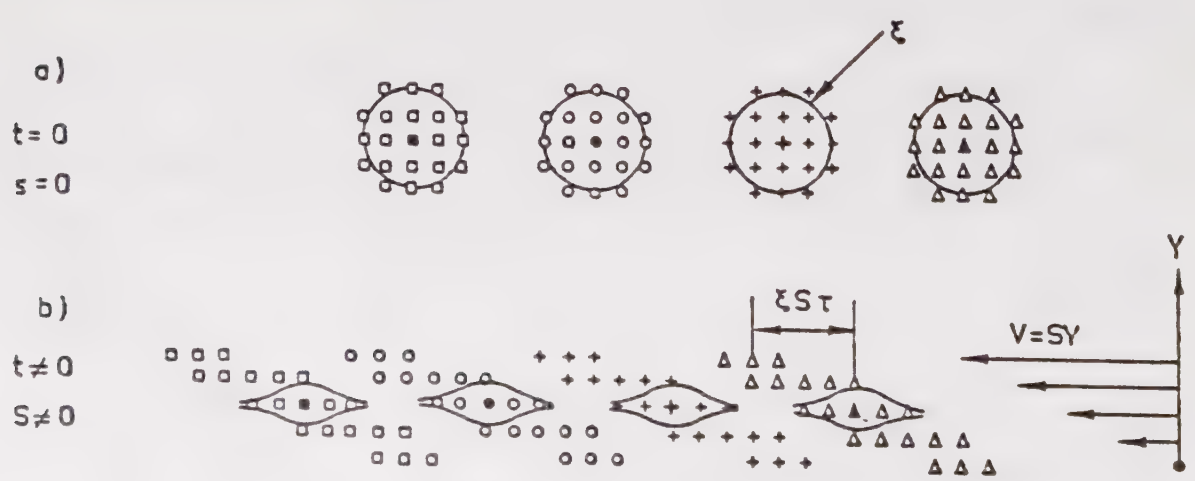


Figure IV.1

Représentation schématique de l'effet d'un gradient de vitesse S sur les fluctuations critiques de durée de vie τ et de taille ξ.

Onuki et Kawasaki décrivent le système par le modèle de Ginsburg-Landau dépendant du temps[10] qui sert à étudier la dynamique des fluctuations critiques à l'équilibre. Pour tenir compte du cisaillement, ils introduisent.

1) Dans l'équation du mouvement du paramètre d'ordre un terme représentant sa convection par l'écoulement.

2) Dans l'expression du potentiel thermodynamique, un terme d'énergie cinétique.

En utilisant les méthodes du groupe de renormalisation, ils ont pû déduire certains effets du cisaillement sur les propriétés suivantes.

IV-A-2 Les coefficients de transports

Les coefficients cinétiques, lorsque $k_c \xi > 1$, sont pratiquement indépendants de la température et ont une valeur finie. Ils dépendent du gradient de vitesse et faiblement de la direction de $\vec{k}$[10,44,45].

Ainsi la conductivité de masse s'écrit :

$$\lambda(\hat{k}) = \lambda^* \left(\frac{k_c}{\Lambda}\right)^{-x_\lambda} \left[1 + A_\lambda(\hat{k})\right] \qquad \text{(IV.6)}$$

avec $A_\lambda(\hat{k}) = 0{,}890 + 0{,}079\,\hat{k}_x^2 - 0{,}014\,\hat{k}_y^2 + 0{,}071\,\hat{k}_x\hat{k}_y$; $\hat{k} = \vec{k}/|\vec{k}|$.

$x_\lambda = 18/19$ et λ^* sont l'exposant et l'amplitude critique de la conductivité[33,46], Λ est le nombre d'onde supérieur de coupure défini par la théorie du groupe de renormalisation .

La viscosité se met sous la forme :

$$\eta(\hat{k}) = \eta^* \left(\frac{k_c}{\Lambda}\right)^{-x_\eta} \left[1 + \overleftrightarrow{A}_\eta(\hat{k})\right] \qquad \text{(IV.7)}$$

$x_\eta = 1/19$ et η^* étant l'exposant et l'amplitude critique de la viscosité[33,46]. En fonction du gradient de vitesse, on peut écrire[47,48]

$$\eta(S) \propto S^{-x_\eta/z} \qquad \text{(IV.8)}$$

avec $x_\eta/z \simeq 0{,}0135$, et z défini par l'expression III-7. Ce faible comportement non-newtonien confirme le résultat précédemment obtenu par Oxtoby[49] et Oxtoby et Metiu[50] par la théorie des modes couplés.

IV-A-3 La susceptibilité

Le calcul de la susceptibilité $\chi_{\vec{k}}$ a été fait pour $k_c\xi \gg 1$ et $k \ll k_c$ [4,45] c'est-à-dire dans le domaine de fort cisaillement.

$\chi_{\vec{k}}$ est solution de l'équation :

$$\chi_{\vec{k}} = \left[\lambda(\hat{k})\, k^2 \left\{ r(\hat{k}) + \left(1 + A_\omega(\hat{k})\right) k^2 \right\} - \frac{1}{2} S k_x \frac{\partial}{\partial y}\right]^{-1} \lambda(\hat{k})\, k^2 \qquad \text{(IV.9)}$$

Dans cette expression :

- $\lambda(\hat{k})$ est défini par IV-6.
- $r(\hat{k})$ est la température renormalisée

$$r(\hat{k}) = \frac{T - T_c(0)}{T_c} \left(\frac{k_c}{\Lambda}\right)^{1/3} \left[1 + A_T(\hat{k})\right] + k_c^2\, A_S(\hat{k}) \qquad \text{(IV.10)}$$

où $A_T(\hat{k}) = -0,403 - 0,031\, \hat{k}_y^2 + 0,071\, \hat{k}_x \hat{k}_y$

$A_S(\hat{k}) = 0,0632\, \hat{k}_x^2 - 0,0463\, \hat{k}_x \hat{k}_y + 0,0961\, \hat{k}_y^2 + 0,0832\, \hat{k}_z^2$

et $A_\omega(\hat{k}) = -0,53\ 10^{-3} + 0,035\, \hat{k}_y^2 - 0,065\, \hat{k}_y^4$

$+ \left(-0,05 - 0,130\, \hat{k}_x^2 - 0,155\, \hat{k}_y^2\right) \hat{k}_x \hat{k}_y$

L'analyse de IV-9 montre que la susceptibilité est anisotrope, cette anisotropie étant dûe :

- au terme $\frac{1}{2} S k_x \frac{\partial}{\partial y}$ représentant la convection du paramètre d'ordre par écoulement.
- à l'anisotropie des coefficients $r(\hat{k})$ et $\lambda(\hat{k})$ qui y interviennent.

Notons que dans la référence [4] où le développement n'avait été fait qu'au premier ordre, les termes de correction $A_\omega(\hat{k})$ et $A_T(\hat{k})$ avaient été négligés.

Avant d'étudier plus en détail, les comportements de $\chi_{\vec{k}}$, il est primordial d'élucider le problème crucial que constitue la température critique $T_c(S)$ du système sous cisaillement.

IV-A-4 La température critique

Comme pour tous les systèmes critiques, elle est définie par la

température à laquelle la longueur de correlation et la susceptibilité divergent. Une inspection de IV-9 montre que seul le paramètre $r(\hat{k})$ interviendra dans sa détermination, les autres étant indépendants de la température.

La figure IV-1 montre que le cisaillement réduit fortement les fluctuations dans la direction perpendiculaire à l'écoulement. Il en résulte que dans la direction Oy, la susceptibilité ne peut diverger. En conséquence, les fluctuations de vecteur d'onde $\vec{k}$ tel que $k_x \neq 0$ ne peuvent donc croitre indéfiniment. Au point critique, la séparation de phase ne pourra se faire qu'en tranches parallèles au plan (x,y).

D'autre part, O.K[4] montrent que les fluctuations de vecteur d'onde $\vec{k}$ tel que $k_x = 0$ et $k_y \neq 0$, bien qu'étant peu déformées par le cisaillement, ne devraient pas diverger même à la température critique. Seules les fluctuations de grande longueur d'onde avec $\vec{k} \,//\, Oz$ deviennent instables.

La température critique du système sous gradient de vitesse est par conséquent définie par la condition $r(\vec{e}_z) = 0$ qui s'écrit en faisant $\hat{k} = \vec{e}_z$ dans IV-10 :

$$T_c(S) - T_c(0) \cong - k_c^2 \left(\frac{k_c}{\Lambda}\right)^{-1/3} A_S(\vec{e}_z) \Big/ \left[1 + A_T(\vec{e}_z)\right]$$
$$\cong - 0{,}0832 \; k_c^2 \left(\frac{k_c}{\Lambda}\right)^{-1/3} \Big/ \left(1 - 0{,}403\right) \qquad \text{(IV.11)}$$

Cette prévision indique clairement que la température critique du système sous cisaillement est *abaissée* par rapport à celle à l'équilibre. Il doit donc en résulter un déplacement de la courbe de coexistence (voir Figure IV-6).

IV - A - 5 Comportements de la susceptibilité

L'expression IV-10 de $r(\hat{k})$ peut maintenant s'écrire :

$$r(\hat{k}) = \frac{T - T_c(S)}{T_c} \left(\frac{k_c}{\Lambda}\right)^{1/3} \left[1 + A_T(\hat{k})\right] + k_c^2 \, A_S'(\hat{k}) \qquad \text{(IV.12)}$$

avec $$A'_s(\hat{k}) = A_s(\hat{k}) - 0,0832$$
$$= 0,200\ \hat{k}_z^2 - 0,0463\ \hat{k}_z \hat{k}_y + 0,0129\ \hat{k}_y^2$$

Puisque pour $k \ll k_c$, $A_\omega(\hat{k})$ de IV-10 et $A'_s(\hat{k})$ de IV-12 sont faibles, on peut les négliger afin d'obtenir une expression quelque peu simplifiée de $\chi_{\vec{k}}$. Malgré cette simplification, une analyse directe de $\chi_{\vec{k}}$ demeure difficile pour $\vec{k}$ quelconque.

Si on considère le cas $k_x = 0$, on obtient :

$$\chi_{\vec{k}} = \left[r(\hat{k}) + k^2 \right]^{-1} \qquad \text{(IV.13)}$$

qui en toute rigueur dépend de $\hat{k}_y$, par l'intermédiaire de $r(\hat{k})$, même dans la limite $k \to 0$. Au point critique $T = T_c(s)$

$$\chi_{\vec{k}} = \left[0,0129\ k_c^2 \hat{k}_y^2 + k^2 \right]^{-1} \qquad \text{(IV.14)}$$

et la susceptibilité ne diverge que pour $k_y = 0$ même dans la limite $k \to 0$.

Lorsque l'anisotropie de $r(\hat{k})$ et $\lambda(\hat{k})$ est négligée, l'expression suivante a été proposée pour décrire le comportement d'ensemble de la susceptibilité dans la région $k < k_c$ et $r(\hat{k}) < k_c^2$ (domaine de fort cisaillement)[3,6]

$$\chi^A_{\vec{k}} = \left[r(\hat{k}) + C\ k_c^{8/5} |k_z|^{2/5} + k^2 \right]^{-1} \qquad \text{(IV.15)}$$

En fait, cette expression n'est qu'approximative et selon ses propres auteurs, elle peut sous estimer d'environ 30 à 40% la susceptibilité réelle. En utilisant les paramètres accessibles expérimentalement, IV-15 s'écrit[6]

$$\chi^A_{\vec{k}} = \left[\xi_0^{-2} (k_c \xi_0)^{(2\nu-1)/\nu} \left(1 + A_T(\hat{k})\right) \frac{T - T_c(s)}{T_c} + C\ k_c^{8/5} k_x^{2/5} + k^2 \right]^{-1} \qquad \text{(IV.16)}$$

où $C \simeq 0.76$. Dans la suite $A_T(\hat{k})$ sera pris égal à -0,4 négligeant ainsi son anisotropie (voir équation IV-10) qui est faible pour $k < k_c$.

On remarque que

- l'exposant qui décrit la variation de la susceptibilité en fonction de la température est égal à 1, valeur prédite par les théories classiques et qui n'est absolument pas valable pour le système à l'équilibre.

- $\chi_{\vec{k}}$ dépend plus particulièrement de la composante du vecteur d'onde dans la direction de l'écoulement d'où une anisotropie qui est caractérisée par le second terme de IV-16.

Cette situation est analogue à celle que Aharony[51] avait prédite dans les ferromagnétiques uniaxiaux et par Larkin et Khmel'nitskii[52] dans les ferroélectriques uniaxiaux avec des interactions dipolaires. Dans ce cas, la susceptibilité s'écrit :

$$\chi_{\vec{k}} = \left[T - T_c + g\left(k_z/k\right)^2 - h\, k_x^2 + k^2 \right]^{-1} \qquad \text{(IV.17)}$$

où h et g sont des constantes. Les vérifications expérimentales de ces prédictions ont été faites par des mesures d'aimantation[53], de susceptibilité[54] et de chaleur spécifique[55].

a) *Variation avec la température*

De IV-16, on prévoit donc 2 comportements de $\chi_{\vec{k}}$ en fonction de la température pour un gradient de vitesse S fixé[4,45]

$$\chi_{\vec{k}} \propto \begin{cases} \left[T - T_c(S) \right]^{-\gamma'} & \text{avec} \quad \gamma' = 1 \quad (S\tau > 1) \\ \left[T - T_c(S) \right]^{-\gamma} & \text{avec} \quad \gamma = 1{,}24 \quad (S\tau < 1) \end{cases} \qquad \text{(IV.18)}$$

Pour pouvoir mettre ces comportements en évidence, il faut se placer dans des conditions expérimentales telles que $|\vec{k}|$ soit très petit. D'autre part, le comportement en $\gamma' = 1$ ne sera visible que si la condition $S\tau > 1$ (régime de fort cisaillement) est remplie, c'est-à-dire dans le domaine de température $T \lesssim T_s(S)$.

Enfin l'exposant $\gamma' = 1$ ne pourra être bien déterminé que si le terme d'anisotropie (le 2$^{\text{è}}$ terme de IV-16) est nul ($k_x = 0$) ; c'est-à-dire si $\vec{k}$ est perpendiculaire à la direction de l'écoulement (voir figure IV-2).

Lorsque $k_x \neq 0$, un comportement en champ moyen pur ne sera visible que dans un faible domaine de température défini par[45]

$$\frac{k_c^{8/5}\, k_z^{2/5}}{k_c \left(\xi_0 k_c\right)^{-1/2\nu}} \lesssim \frac{T - T_c(S)}{T_c} \lesssim \frac{T_s(S) - T_c(0)}{T_c} \qquad \text{(IV.19)}$$

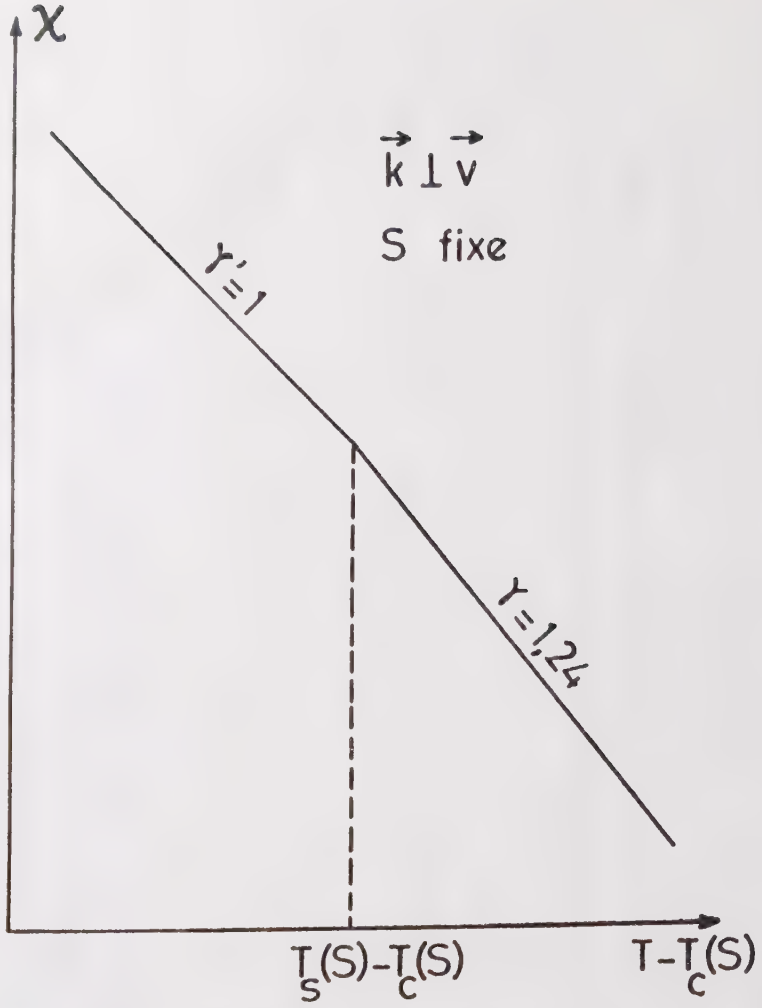


Figure IV-2 : Variation de la susceptibilité χ_k en fonction de $T-T_c(S)$ en échelle log-log (réf. 56)

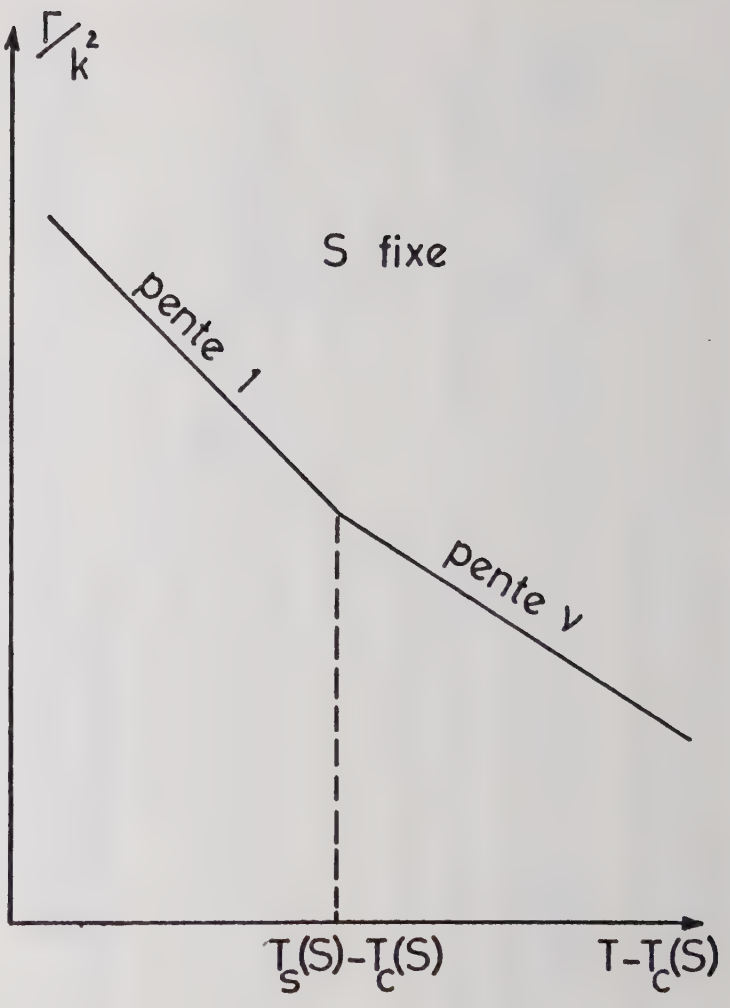


Figure IV.4 : Variation de $\Gamma/k^2(\vec{k} // \vec{V})$ en fonction de $T-T_s(S)$ en échelle log-log (réf. 63)

b) *Variation avec k*

L'expression IV-16 de la susceptibilité prédit que $\chi_{\vec{k}}$ ne dépend pas de façon explicite des composantes k_y et k_z de $\vec{k}$. Pour $k_x = 0$, $\chi_{\vec{k}}$ varie avec k comme à l'équilibre (forme d'Orsnstein et Zernike). Sa variation en fonction de k_x pour une température T fixée est représentée dans la figure IV-3 et s'écrit :

$$\chi_{k_z} \propto \begin{cases} 1/k_z^2 & \text{si} \quad k \gg k_c \\ k_c^{8/5} k_z^{2/5} & \text{si} \quad k_c \gtrsim k_z \gtrsim r(\hat{k}) \end{cases} \qquad \text{(IV.20)}$$

Dans cette figure β_c représente la quantité :

$$\beta_c = \left[\frac{T - T_c(S)}{T_c} \left(\frac{k_c}{\Lambda} \right)^{1/3} \right]^{1/2} k_c^{-1} \qquad \text{(IV.21)}$$

Dans la région I, $\chi_{\vec{k}}$ est peu affectée par le cisaillement et varie en k_x^{-2} ; dans la région II, $\chi_{\vec{k}}$ varie en $k_x^{-2/5}$ et dans la région III la susceptibilité devient pratiquement indépendant de k_x.

IV - A-6 Fonctions de correlation

Le comportement à k petit de χ_k étant très compliqué, ses transformées de Fourier et de Laplace ne sont pas facilement calculables. Lorsque l'anisotropie de $r(\hat{k})$ est négligée[4], O.K. montrent que :

a) La fonction de correlation spatiale $g(\vec{r})$ est aussi anisotrope. Elle est pratiquement indépendante de x et décroit très rapidement lorsque la direction de $\vec{r}$ s'écarte de l'axe Ox. Elle décroit lentement dans des régions étroites comprenant l'axe Ox.

Les fluctuations de vecteur d'onde $\vec{k}$ se présentent ainsi sous la forme de cigare allongé dont les dimensions sont

$\xi_{//} \propto \left[\frac{T - T_c(S)}{T_c} \right]^{-5/2}$ dans la direction de l'écoulement et

$\xi_{\perp} \propto \left[\frac{T - T_c(S)}{T_c} \right]^{-1/2}$ dans la direction perpendiculaire.

b) La fonction de correlation temporelle a un comportement singulier reflétant celui des correlations spatiales. Elle décroit exponentiellement seulement lorsque $k_x = 0$[56] avec une fréquence

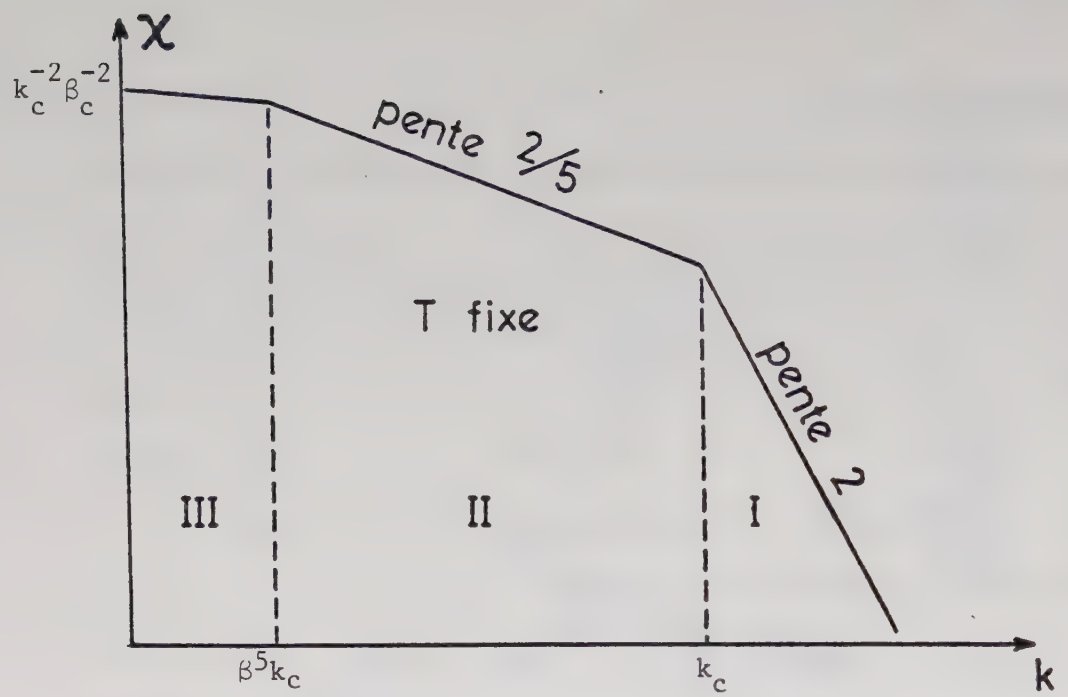


Figure IV-3 : Variation de la susceptibilité χ_k en fonction de k avec $\vec{k} // \vec{V}$ en échelle log-log (réf 4, 45).

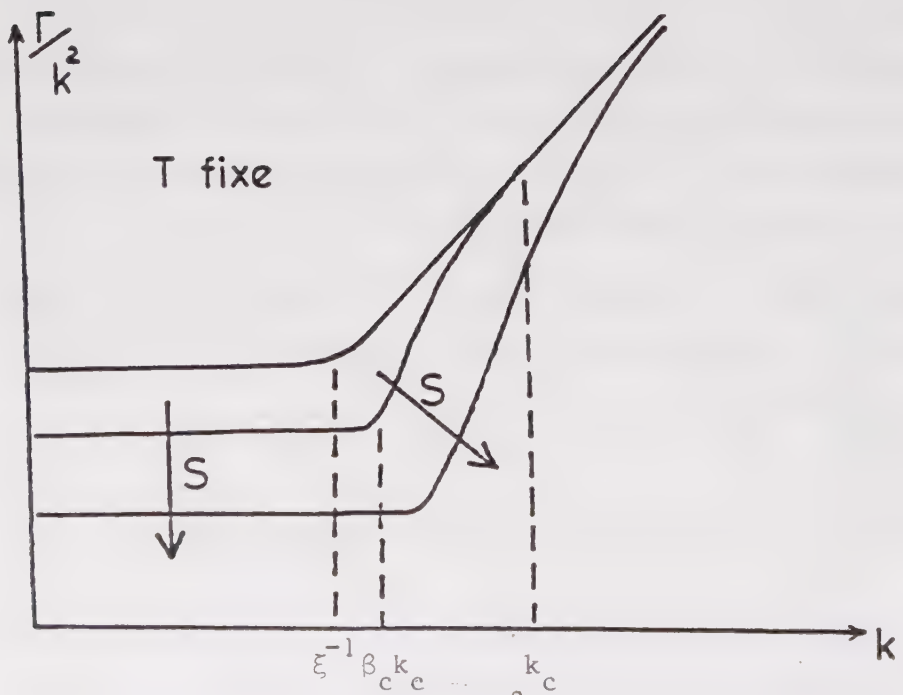


Figure IV-3 : Variation de Γ/k^2 en fonction de k avec ($\vec{k} // \vec{V}$) en échelle log-log (réf 63).

caractéristique définie par

$$\Gamma_c(\vec{k}) \cong S\, k_c^{-4}\, k^2 \left(\beta_c^2 k_c^2 + k^2\right) \quad \text{si} \quad k < k_c \qquad \text{(IV.22)}$$

où β_c est donné par IV-21. La variation de Γ/k^2 en fonction de la température est donnée dans la figure IV-4. On constate que Γ_k/k^2 croit plus vite (avec une pente égale à 1) que pour le système à l'équilibre. Ceci confirme bien que la durée de vie des fluctuations est raccourcie par le cisaillement en accord avec la prévision de de Gennes[3]. La figure IV-5 représente la variation de Γ_k/k^2 en fonction de k (lorsque $k_x = 0$).

- pour $k_c\xi > 1$ (régime de fort cisaillement)

$$\Gamma/k^2 \;\alpha\; \begin{cases} \left(\beta_c^2 k_c^2 + k^2\right) k^2 & \text{si} \quad k < k_c \\ k_c^{\gamma-2} & \text{si} \quad k > k_c \end{cases} \qquad \text{(IV.23)}$$

- pour $k_c\xi < 1$ (régime de faible cisaillement)

$$\Gamma/k^2 \;\alpha\; \begin{cases} \xi^{2-\gamma} & \text{si} \quad k < k_c \\ k^{\gamma-2} & \text{si} \quad k > \xi^{-1} \end{cases} \qquad \text{(IV.24)}$$

Le spectre a une forme lorentzienne et s'écrit :

$$\bar{I}(\vec{k},\omega) \simeq 2\,\Gamma(k)/\left[\omega^2 + \Gamma(k)\right] \qquad \text{(IV.25)}$$

Lorsque $k_x \neq 0$, l'effet Doppler élargit la raie et sa forme dépend fortement de la direction de $\vec{k}$ et de la dimension du volume diffusant suivant Oy.

IV - A - 7 Equation d'état et courbe de coexistence

Le gradient de vitesse, ayant réduit les fluctuations du paramètre d'ordre dans son ensemble, l'équation d'état du système peut se mettre sous la forme classique[4] :

$$\frac{h}{m} = \frac{T - T_c(S)}{T_c}\left(\frac{k_c}{\Lambda}\right)^{1/3} + \frac{1}{6}\, u^* m^2 k_c \qquad \text{(IV.26)}$$

où m est le paramètre d'ordre et h son conjugué.

Il en résulte que sur la courbe de coexistence ($h = 0$, $T < T_c(S)$), le paramètre d'ordre m s'écrit :

$$m \;\alpha\; \left[T_c(S) - T\right]^{1/2} \qquad \text{(IV.27)}$$

Ainsi l'exposant critique β qui décrit la courbe de coexistence est égal à 1/2, valeur prédite par la théorie de champ moyen. La figure IV-6 représente le diagramme de phase du système soumis à un gradient de vitesse et à l'équilibre. Dans cette même figure, les différentes températures et les domaines précédemment définis sont indiqués.

IV - A - 8 Dimensionalité critique supérieure

Dans la théorie des phénomènes critiques que nous avons brièvement exposée dans le chapitre II, il est apparu que la théorie de champ moyen devient valable lorsque la dimension d de l'espace est supérieure à une certaine valeur d_c, la dimensionalité critique supérieure. D'autre part, nous avons fait une analogie entre les ferromagnétiques uniaxiaux avec des interactions dipolaires et les mélanges binaires soumis à un cisaillement. Ces systèmes ont une susceptibilité singulière, ce comportement singulier résultant de la réduction des fluctuations et de leur anisotropie.

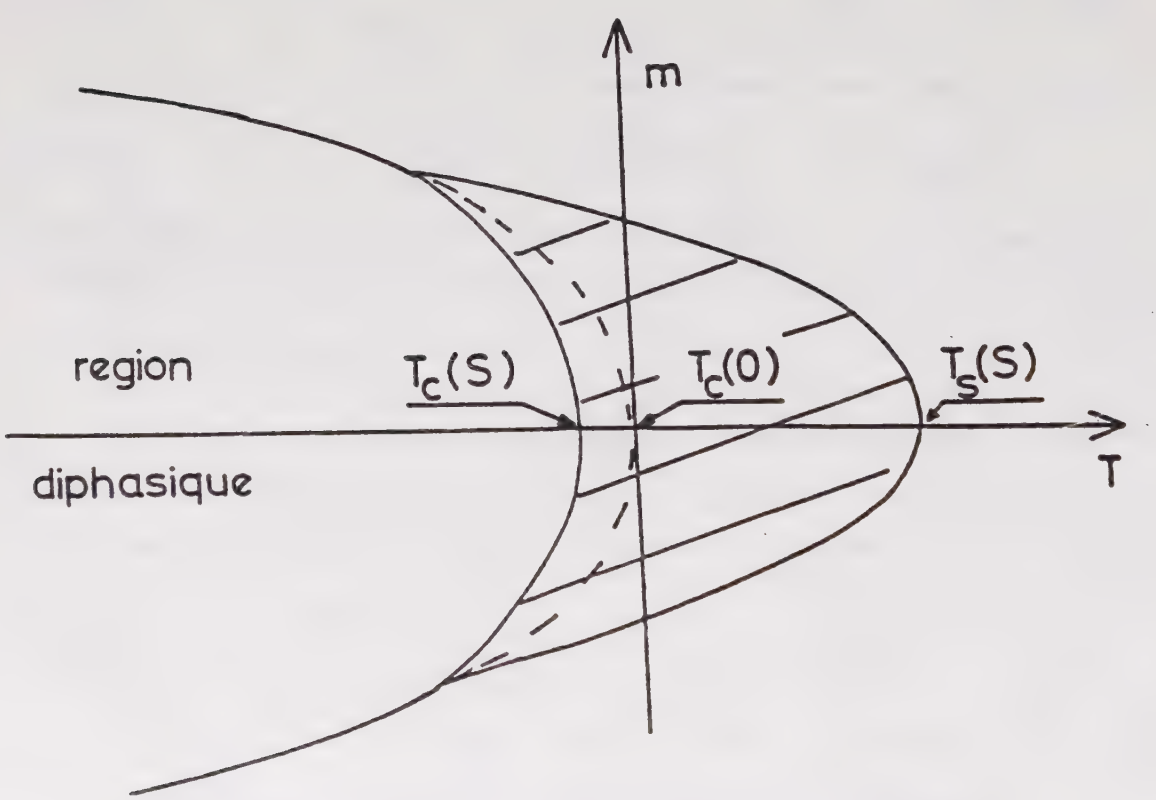


Figure IV-6 : *Courbes de coexistence d'un mélange binaire à l'équilibre et soumis à un gradient de vitesse S. Les différentes températures intervenant dans cette étude sont indiquées. La zone hachurée correspond au domaine de fort cisaillement (ref 4).*

Aharony[51] a montré que dans les ferromagnétiques, d_c est égale à 3. (O.K)[4,57] prévoient que pour un fluide critique soumis à un gradient de vitesse $d_c = 12/5 = 2,4$. Donc à $d = 3$, nous sommes bien dans les conditions $d > d_c$ où la théorie classique est applicable.

IV - A - 9 La turbidité

Cette réduction d'ensemble de la susceptibilité dû au cisaillement se manifeste expérimentalement par une réduction de l'intensité diffusée et par conséquent de la turbidité τ. Ainsi τ croit plus lentement qu'à l'équilibre lorsqu'on fait décroitre la température ($T \to T_c$). Elle devrait atteindre une valeur limite dès que[45]

$$T - T_c(S) \lesssim T_s(S) - T_c(0) \qquad (IV.28)$$

Cette valeur limite, $\tau_c = \tau(T = T_c(S))$ s'écrit

$$\tau_c = c\, k_o^{-2}\, \tau^*\,(k/k_o) \qquad (IV.29)$$

où C est une constante, k_o est le nombre d'onde de la lumière incidente et $\tau^*(k/k_o)$ une fonction d'échelle qui, pour $k_c/k_o \gg 1$, est proportionnelle à $(k_o/k_c)^{8/5}$. Ainsi pour $k_c/k_o \gg 1$

$$\tau_c \propto k_o^{-2/5}\, k_c^{-8/5} \propto S^{-8/15} \qquad (IV.30)$$

De ce comportement de τ, il résulte que la transmission $\mathcal{T} = \exp(-L\tau)$ doit décroitre plus lentement qu'à l'équilibre et ne peut s'annuler même à la température critique $T_c(S)$.

IV - A - 10 Biréfringence d'écoulement

Une conséquence de l'anisotropie des fluctuations critiques induite par le gradient de vitesse est l'anisotropie de leur contribution à l'indice de réfraction. Ceci entraine une très forte biréfringence d'écoulement. Comme nous l'avions indiqué dans le paragraphe III-B, la différence des indices suivant les lignes neutres $\delta n = n_1 - n_2$ est proportionnelle à S et à la déformation des fluctuations. Goulon et al[58] et O'Konski et Thacher[59] ont montré que la déformation des fluctuations est proportionnelle à $\xi^{2-\eta}$.

O.K[60,61] ont montré que δn a un comportement qui varie selon

la valeur de $S\tau$ par rapport à 1. Ainsi

a) pour $S\tau \lesssim 1$ (domaine de faible cisaillement), δn s'écrit

$$\delta n = A \; S \; \xi^2 \; G(x) \qquad \text{(IV.31)}$$

avec $$A = \frac{3}{8\pi n^3} \left(\frac{\partial n^2}{\partial C}\right)_{P,T} \eta \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial C}\right)^0_{P,T}\right]^{-1}$$

$$G(x) = \frac{2}{3x^2}\left\{-\frac{1}{x^2} - \frac{10}{3} + \frac{1}{2x}\left(1+\frac{1}{x^2}\right)\left(1+4x^2\right)^{1/2} \ln\left[2x+\left(1+4x^2\right)^{1/2}\right]\right\}$$

$x = \frac{2\pi n}{\lambda_o}\xi$. Les axes principaux font un angle $\Delta = \pm 45^\circ$ avec la direction Ox de l'écoulement lorsque la lumière incidente est parallèle à l'axe Oz.

b) Dans le domaine de fort cisaillement ($S\tau > 1$), les fluctuations sont supprimées et ξ est remplacé par k_c^{-1} dans IV-31. δn devient alors indépendant de la température et s'écrit lorsque $k_c \gg 2\pi n/\lambda_o$.

$$\delta n \simeq B \; S^{1/3} \qquad \text{(IV.32)}$$

avec

$$B = \frac{1{,}6\;10^{-2}}{n^3}\left(\frac{\partial n^2}{\partial C}\right)^2_{P,T} k_B T \left[\left(\partial \mu / \partial C\right)^0_{P,T}\right]^{-1} \xi_o^{-2} \left(\frac{5\pi\eta}{k_B T_c}\right)^{1/3}$$

Dans ce cas, les axes principaux font +46° et -44° avec la direction de la vitesse.

IV - B AUTRES EFFETS INDUITS DANS LES MELANGES BINAIRES

IV - B - 1 Ecoulement à 2 dimensions

(O.K) ont étendu leur méthode à l'étude des écoulements à 2 dimensions de la forme[62,63]

$$\vec{V}(\vec{r}) = (A+B)\, y\, \vec{e_x} + (A-B)\, x\, \vec{e_y} \qquad \text{(IV.33)}$$

L'écoulement rotationnel correspond à $B > A \geq 0$, l'élongationnel à $A > B \geq 0$ et l'écoulement avec gradient de vitesse correspond à $A = B \geq 0$. Comme au paragraphe IV-A-1, on peut définir les longueurs

caractéristiques k_r et k_e (les indices r et e correspondent à rotationnel et élongationnel) telles que

$$k_r = \left(\frac{16\eta\,\Omega_r}{k_B T_c} \right)^{1/3} \quad \text{et} \quad k_e = \left(\frac{16\eta\,\Omega_e}{k_B T_c} \right)^{1/3} \qquad \text{(IV.34)}$$

où $\Omega_r = (B^2-A^2)^{1/2}$ et $\Omega_e = (A^2-B^2)^{1/2}$ sont des fréquences angulaires.

De même on peut définir les températures de transition T_r et T_e analogues à T_s (équation IV-5) et par suite les 2 domaines de température (fort effet et effet négligeable).

Dans l'écoulement rotationnel, les fluctuations subissent des déformations périodiques, mais la dimensionalité critique supérieure demeure inchangée ($d_c = 4$). Dans l'écoulement élongationnel, les fluctuations sont étirées dans une direction particulière. Dans ce cas d_c passe de 4 à 2.

IV - B - 2 Autres perturbations

L'action d'un gradient de vitesse oscillant dans le temps[61], celle d'une onde acoustique[64] et d'un champ électrique[65-68] sur les fluctuations critiques a été considérée . Il résulte notamment une biréfringence. Dans le cas d'un champ électrique, un abaissement de la température critique a été prédit et mesuré par Debye et al[65,67]. Cette étude a permis de déterminer le coefficient de diffusion mutuelle ainsi que sa variation avec la température[65,67,69] mais l'exposant qu'ils trouvent (~ 1) est supérieur à ν.

C H A P I T R E V

MONTAGES EXPERIMENTAUX

Trois montages expérimentaux ont été utilisés pour l'ensemble des mesures. Le premier a servi à mesurer les intensités transmise et diffusée, le second concerne la biréfringence d'écoulement et le dernier la détermination de la répartition des gradients de vitesse dans l'écoulement. Seul le premier montage sera décrit ici, les deux autres le seront quand seront présentés les résultats correspondants. Ensuite, nous exposons la méthode d'obtention de l'écoulement et celle de détermination des gradients de vitesse. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la préparation des échantillons et au remplissage des cellules.

V - A DESCRIPTION DU MONTAGE

On peut distinguer trois parties dans le montage destiné à mesurer les intensités :

- la première est relative à l'obtention, au contrôle et à la mesure des températures stabilisées. Elle comprend un bain thermostaté, son système de régulation, la sonde thermométrique et un enregistreur.

- La seconde, relative à l'obtention, à la détection et à l'analyse des signaux, comprend : un laser servant de source cohérente de lumière, un système mécanique de définition et de mesure de l'angle de diffusion, un photo-multiplicateur (P.M), un amplificateur , des constantes de temps, des voltmètres, des enregistreurs et des photodiodes.

- La troisième partie concerne les cellules et le système mécanique utilisé pour l'obtention de l'écoulement.

V - A - 1 Thermostat et mesure des températures

Le contrôle de la température est d'une importance capitale puisque le domaine de température de fort cisaillement (voir paragraphe IV-A-1) est restreint. Il correspond typiquement à $T - T_c < 0,1°K$. Il est donc indispensable de produire et de maintenir des températures stables à quelques $10^{-4}°K$ pour pouvoir obtenir des données exploitables.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons utilisé un bain thermostaté Thomson et Mercer installé dans une chambre climatisée. Ce thermostat est une cuve parallélépipédique isolée thermiquement de l'extérieur. L'une de ses faces est constituée d'une double vitre en verre. Sur son

couvercle, en plexiglas, sont fixés divers accessoires (sonde thermométrique, support de cellule, etc...). La cuve, d'une contenance de 50 litres environ est remplie d'eau désionisée. Cette eau est vigoureusement brassée en circuit fermé par une pompe. L'eau est elle même filtrée en permanence afin d'éliminer les particules qui pourraient être à l'origine de lumière diffusée parasite.

Le choix de la température moyenne de fonctionnement peut se faire à l'aide d'un thermomètre à contact (Prolabo) qui commande le chauffage de la cuve. Ce régulateur est équipé d'un circuit réglable de contre-réaction qui est constitué d'une résistance chauffante enroulée autour du bulbe du thermomètre. En faisant varier l'intensité du courant dans cette résistance, il est possible de faire varier la température fictive que voit le régulateur. Cette méthode permet ainsi de déplacer finement la température du bain, mais seulement sur une plage de quelques centièmes de degré.

Pour obtenir des variations plus importantes, le système ne s'est pas avéré très pratique. Aussi, nous avons remplacé le thermomètre à contact par une thermistance placée dans un cylindre en cuivre. L'asservissement est alors réalisé par un dispositif électronique commercial à commandes proportionnel, dérivée et intégral (A.T.N.E.).

Ainsi nous avons obtenu une stabilisation de température de l'ordre de ± 1 à $\pm 2.10^{-4}$°K sur plusieurs heures. La variation de la température du bain se fait alors par une simple variation de la valeur de la résistance de référence affichée sur l'A.T.N.E.

Il est à noter que pour l'étude des mélanges binaires dont la température critique est relativement basse (de l'ordre de 20°C pour N-H) un ou deux modules à effet Peltier ont été installés sur le circuit de brassage pour retirer des calories (c'est-à-dire augmenter les pertes) dans le bain.

La température du bain est mesurée grâce à un thermomètre à quartz Hewlett Packard utilisé sur la sensibilité 0,0001 dont la sonde est placée à moins de 5 cm de l'échantillon. Ce thermomètre est relié à un enregistreur par l'intermédiaire d'un convertisseur digital-analogique.

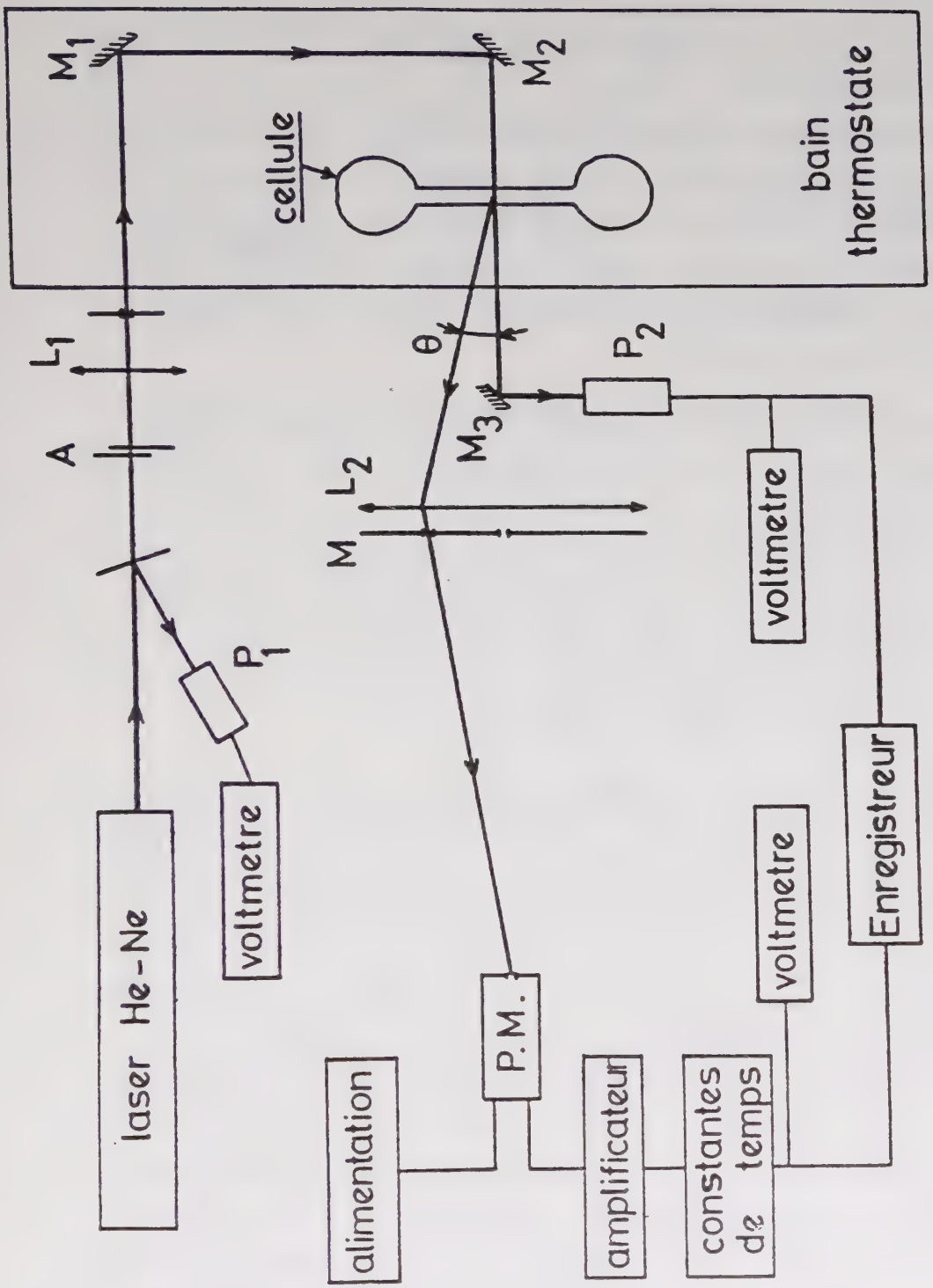


Figure V-1 : *Schéma du montage utilisé pour les mesures des intensités transmise* I_t *et efficace* I_{eff}.

Outre la température du bain, l'intensité du faisceau transmis à travers le liquide est enregistré. La stabilité de la température de l'échantillon est alors assurée par celle de l'intensité de ce faisceau (effet de turbidité). Cette méthode est surtout très précise lorsque la température est proche de T_c.

V - A - 2 Le montage optique

Il est schématiquement représenté dans la figure V-1. La source lumineuse est un laser Helium-Néon spectra Physics 125 qui émet un rayonnement d'une puissance de l'ordre de 20 mW à la longueur d'onde de 6328 Å. Une partie du faisceau émis est renvoyée par une lame réfléchissante sur une photodiode P_1 qui sert à contrôler la stabilité de l'intensité du faisceau incident.

Le faisceau traverse un atténuateur variable (une densité neutre ou un polariseur) afin de controler l'intensité de la lumière qui traverse l'échantillon. Il est ensuite focalisé par une lentille L_1 (de distance focale $f \simeq 30$ cm) de manière à ce qu'il ait un diamètre très fin dans le capillaire. Par une mesure au cathétomètre, ce diamètre a été estimé à $0,30 \pm 0,05$ mm. Pour permettre de régler la position du faisceau incident dans le capillaire, cette lentille L_1 est montée sur un pied (Bouty) muni de 2 mouvements de translation dans le plan (x,y).

Le faisceau passe ensuite à travers un diaphragme avant de pénétrer dans le bain thermostaté par la face vitrée. Il rencontre les 2 miroirs M_1 et M_2 (en acier inox poli) qui le réfléchissent à angles droits et ressort par la face vitrée après avoir traversé le capillaire.

La mesure de l'intensité de la lumière transmise I_t se fait grâce à la photodiode P_2 après réflexion de celle-ci par le miroir M_3 (en acier inox). Quant à la lumière diffusée, elle traverse successivement une lentille L_2 (un condenseur ou une lentille de Fresnel) puis un petit trou (ϕ = 1 à 2 mm selon l'angle de diffusion θ) fait dans un masque M et enfin le diaphragme placé devant la photocathode de P.M. (photomultiplicateur R.C.A.). La tension mesurée sur la résistance de charge du P.M. est amplifiée et filtrée. Les intensités de lumière mesurées I_t et I_{eff} sont enregistrées.

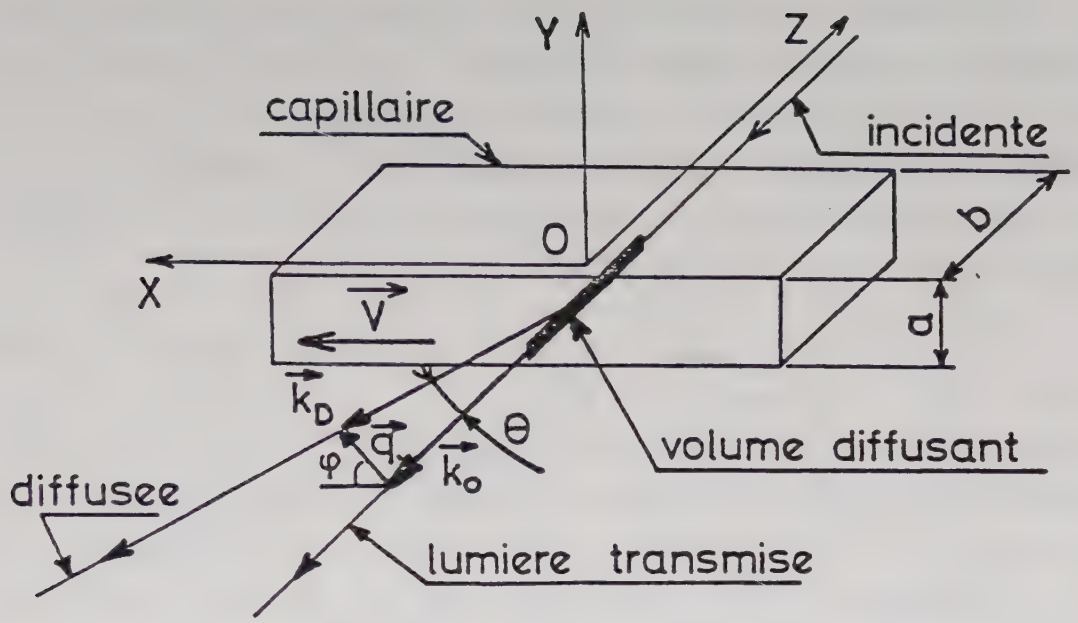


Figure V-2 : *Définitions géométriques de nos expériences de diffusion de la lumière.*

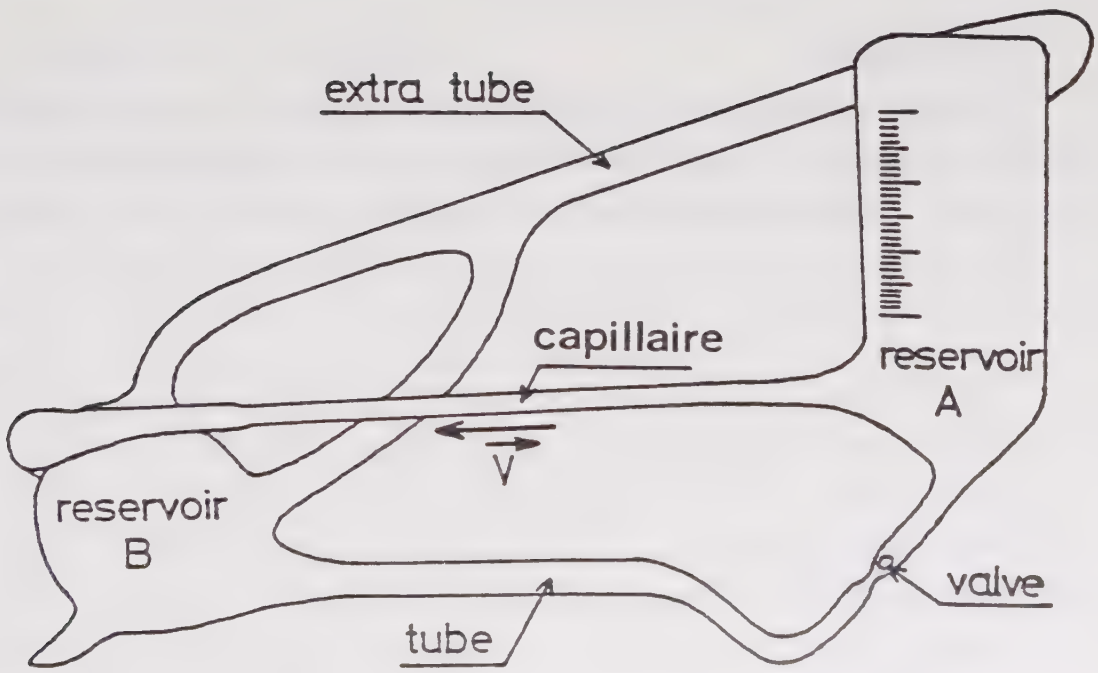


Figure V-3 : *La cellule.*

La géométrie de diffusion est représentée dans la figure V-2. Les axes de coordonnées cartésiennes Oxyz sont choisis de telle sorte que : O soit au centre de la section du capillaire, la vitesse d'écoulement $\vec{V}$ parallèle à $\vec{Ox}$ et le faisceau incident parallèle à $\vec{Oz}$. Les dimensions du capillaire dans ce système d'axes sont : $L_x = L = 15$ cm ; $a_y = a = 0,3$ cm et $b_z = b = 0,5$ cm.

Le réglage de la position du faisceau incident dans le capillaire se fait grâce à la rotation des 2 miroirs M_1 et M_2 et aussi aux déplacements en hauteur et latéral de la lentille L_1. Le petit trou dans le masque M sert à définir avec une précision de l'ordre de 0,5 à 1° l'angle de diffusion $\theta = (\vec{k}_o, \vec{k}_d)$ entre les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffusé. $\varphi = (\vec{k}, \vec{v})$ est l'angle que fait le vecteur de diffusion $\vec{k}$ avec la direction de la vitesse $\vec{V}$.

Nous nous sommes assurés que le P.M. ne reçoit que la lumière diffusée par le mélange par une bonne conjugaison du trou du diaphragme devant le P.M. et le volume diffusant par rapport à la lentille L_2. D'autre part, les réflexions parasites sur les faces du capillaire sont très fortement atténuées en insérant la partie du capillaire traversée par le rayon lumineux entre 2 plaques de plexiglas collées au Beaume du Canada.

V - B ECOULEMENT

Ce paragraphe est consacré à la description des cellules que nous avons utilisées, à la méthode d'obtention de l'écoulement et aux techniques pour la détermination des vitesses et des gradients de vitesse.

V - B-1 La cellule (voir figure V-3)

Elle est constituée de 2 réservoirs A et B en pyrex, le réservoir A servant en quelque sorte de "citerne". Ces 2 réservoirs sont reliés d'une part par des tubes en pyrex de section interne circulaire et d'autre part par un capillaire C (en quartz) de section rectangulaire qui se raccorde aux réservoirs par des tubes en pyrex. Les tubes ont pour fonction de consolider le système. De plus, ceux du haut (notés extra tube sur la figure), servent à égaliser les pressions au-dessus du liquide pendant l'écoulement. Celui du bas, muni d'une valve, sert à remplir à nouveau la citerne.

Ainsi, pour la remplir, la cellule est basculée de manière à ce que la citerne A se trouve dans une position basse par rapport au réservoir B. Sous la pression du fluide, la valve s'ouvre et la citerne se remplit progressivement. Pour obtenir l'écoulement, la citerne est ramenée rapidement (l'angle dont la cellule tourne est inférieure à 45°) dans sa position haute. Sous la pression du fluide, la valve se ferme ; le liquide ne peut s'écouler que par le capillaire qui est alors dans une position pratiquement horizontale et la citerne se vide.

Nous avons au cours de nos expériences utilisé deux cellules qui, dans leur conception, sont identiques. La seule différence entre elles réside dans la forme de la citerne. Dans la première cellule, qui a servi aux mesures sous des gradients de vitesse variant continuement de 1600 sec^{-1} à zéro, la citerne est un tube cylindrique gradué de diamètre intérieur $\phi \simeq 50$ mm. Ainsi la variation temporelle de la vitesse du fluide dans le capillaire, comme celle de la hauteur du liquide dans la citerne, est une exponentielle (fig. V-4a). Dans la seconde cellule, la forme de la citerne est beaucoup plus plate. Le débit du fluide et par conséquent le gradient de vitesse au point de mesure est pratiquement constant pendant tout l'écoulement et s'annule brusquement à la fin de celui-ci. (Voir Figure V-4b).

V - B - 2 Obtention de l'écoulement

Un moyen simple et pratique de remplir puis de vider la citerne a été de fixer la cellule sur des cales (en plexiglas) solidaires d'une roue (en acier inox). La roue, pouvant tourner dans un plan vertical autour de son axe, est entrainée de l'extérieur du bain par un système de courroie. L'ensemble est rigidement fixé sur le couvercle du thermostat.

Les cales supportant la cellule ont été usinées de telle sorte que le faisceau incident soit pratiquement perpendiculaire à une face du capillaire. D'autre part, il reste toujours du liquide dans la partie du capillaire que traverse le faisceau à la fin de l'écoulement. Cette précaution a permis de faire des mesures avec et sans gradient de vitesse dans les mêmes conditions de géométrie de diffusion et de température. Enfin, un système de butée assure que la cellule revient toujours dans la même position pour tous les écoulements.

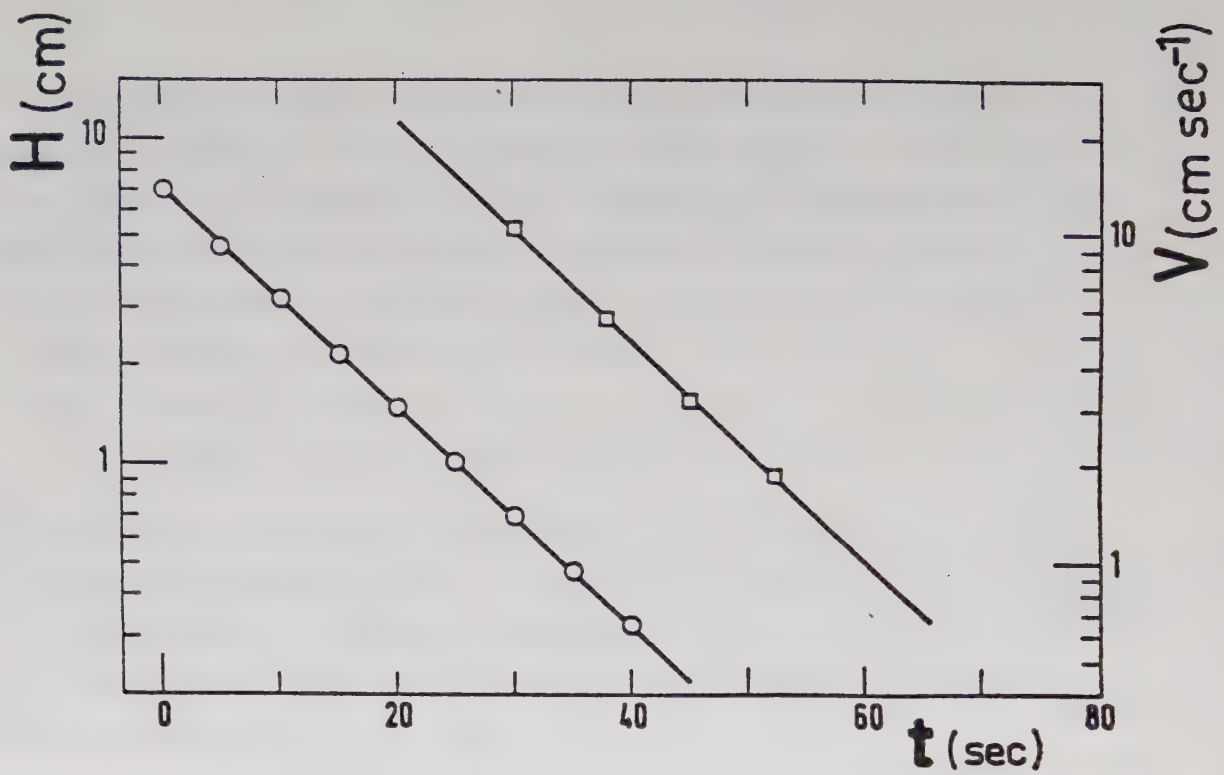


Figure V-4a : *Variation en fonction du temps t de la hauteur du liquide H du liquide dans la citerne (O) et de la vitesse V déterminée par vélocimétrie au point de mesure (□).*

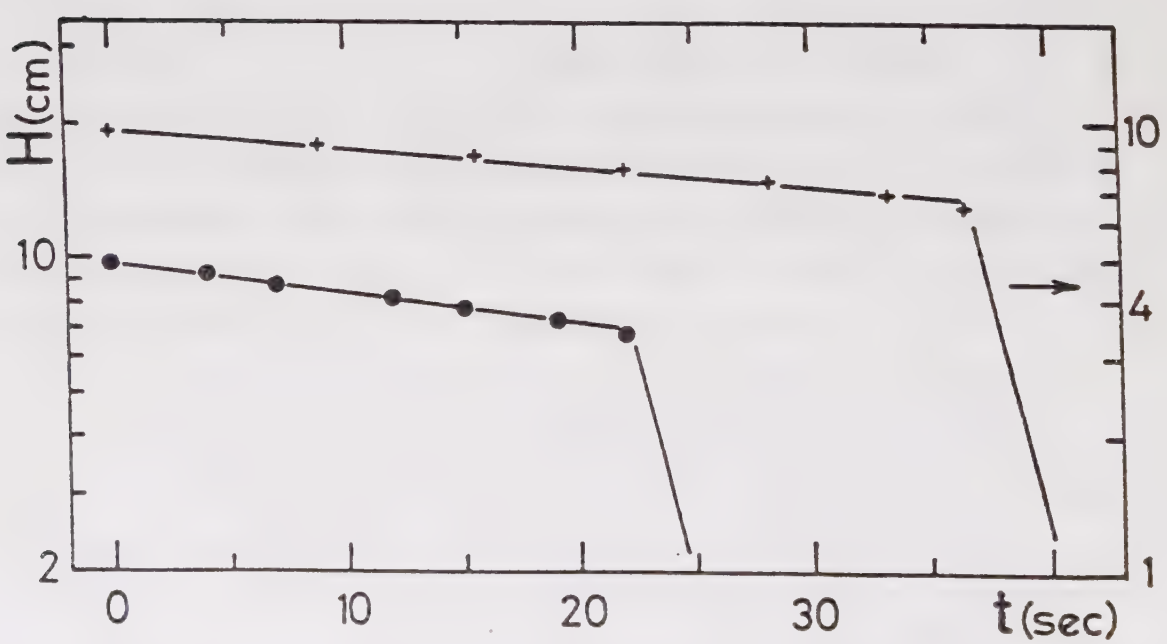


Figure V-4b : *Variation de la hauteur du liquide H dans la citerne en fonction du temps t : +(E-I) ; • (N-H).*

V - B - 3 Détermination des gradients de vitesse

Nous avons mesuré soit la vitesse dans le volume diffusant par vélocimétrie laser, soit les caractéristiques de l'écoulement (la différence de pression). Le gradient de vitesse a été ensuite calculé en supposant un écoulement laminaire.

a) Mesure des vitesses

Elle a été faite par :

- la mesure du débit de liquide dans la citerne A
- vélocimétrie laser au point de mesure
- par le calcul.

- Mesure du débit

La hauteur du liquide H dans la citerne a été enregistrée en fonction du temps au cours de l'écoulement. (Voir figure IV-4a). La variation de H suit une loi expérimentale de la forme :

$$H = H_o\, e^{-t/\tau_o} \qquad \text{avec} \qquad \tau_o \simeq 13 \text{ sec}$$

Le débit moyen du liquide sur une période $t = \tau_o$ est $Q_1 = S_A \frac{H_o - H_1}{\tau_o}$ où S_A est l'aire de la section de la citerne et $H_1 = H_o/e$. Q_1 est aussi égal au débit moyen dans le capillaire pendant le même temps. $Q_1 = S_c U_m$ où S_c est la section du capillaire et U_m est la vitesse moyenne dans le capillaire.

Cette vitesse moyenne U_m correspond à une hauteur moyenne H_m de liquide dans la citerne qui est défini par

$$H_m = \frac{1}{\tau_o} \int_0^{\tau_o} H\, dt = H_o \left(1 - \frac{1}{e}\right)$$

Dans le cas du système (C-A) où H_o = 7cm, on trouve H_m = 4,42 cm et U_m = 43,24 cm/sec.

Puisque la vitesse moyenne est proportionnelle à la hauteur, il en résulte que la vitesse moyenne correspondant à H_o = 7cm est V_m = 68,48 cm/sec.

- Vélocimétrie laser

L'intensité diffusée avec $\vec{k} \,//\, \vec{V}$ a été analysée. Par effet Doppler

lié à la vitesse des fluctuations, la lumière a un spectre large avec une fréquence de coupure très nette. La mesure de la fréquence de coupure correspondant à différents laps de temps t après le début de l'écoulement a permis de déterminer la vitesse au point de mesure ainsi que sa variation en fonction du temps. Cette loi déduite expérimentalement (voir figure V-4a) s'écrit

$$V = V_0 \, e^{-t/\tau_1}$$

avec $V_0 = 93 \pm 5$ cm/sec et $\tau_1 \simeq 13 \pm 1$ sec

- Calcul

Dans les articles I et III, nous avions, pour le calcul de la vitesse, assimilée notre capillaire de section rectangulaire (3 × 5 mm) à une conduite cylindrique de 4 mm de diamètre. Nous utilisons ici l'expression de la vitesse dans un capillaire rectangulaire[70]

$$V = -\frac{1}{2}\frac{\Delta p}{\eta L}\left[a^2 - y^2 - \frac{4}{a}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n A_n\right] \qquad (V.1)$$

avec

$$A_n = \frac{1}{N_n^3}\,\frac{\mathrm{ch}\, N_n z}{\mathrm{ch}\, N_n b}\cos N_n y$$

et

$$N_n = \frac{2n+1}{2a}\,\pi$$

la différence de pression Δp étant égal à $\rho g H$ et ρ la densité. Le calcul numérique des A_n montre que seul le terme A_o peut être pris en considération puisque $A_1/A_o < 10^{-3}$. En utilisant les valeurs des paramètres ρ et η du système (C-A) de la table V-2, on trouve pour ($z = 0$; $y = 1$ mm ; $H_o = 7$ cm) $V_o = 102{,}2$ cm/sec, valeur qui est en excellent accord avec celle mesurée par vélocimétrie laser.

b) Détermination des gradients de vitesse

Pour cette détermination, nous avons calculé les dérivées de l'expression V-1 de la vitesse par rapport à y et z. Ces dérivées

s'écrivent :

$$\frac{\partial V}{\partial y} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta p}{\eta L}\left[-2y + \frac{4}{a}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n B_n\right] \qquad (V.2)$$

avec

$$B_n = \frac{1}{N_n^2}\frac{\operatorname{ch} N_n z}{\operatorname{ch} N_n b}\sin N_n y$$

$$\frac{\partial V}{\partial z} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta p}{\eta L}\left[-\frac{4}{a}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n C_n\right] \qquad (V.3)$$

avec

$$C_n = \frac{1}{N_n^2}\frac{\operatorname{sh} N_n z}{\operatorname{ch} N_n b}\cos N_n y$$

Le calcul numérique des coefficients B_n et C_n montre qu'ils sont négligeables, tout au plus pourrait on tenir compte de B_o et C_o. Au point de mesure (dans le voisinage de z = 0), le calcul indique que la contribution de la composante du gradient parallèle à l'axe Oz est négligeable.

Pour le système (C-A), on trouve un gradient de vitesse maximum $S_M = 1761\ \text{sec}^{-1}$, valeur qui est proche de celle ($S_M = 1600\ \text{sec}^{-1}$) donnée dans les articles I et III.

Dans l'article III, il a été vérifié que :

- l'écoulement n'est pas turbulent puisque le nombre de Reynolds est inférieur au nombre de Reynolds critique
- dans la zone où les mesures sont faites, les effets d'entrée du liquide dans le capillaire sont largement atténués et que l'écoulement est laminaire. Ceci a été confirmé expérimentalement puisque des mesures faites pour des écoulements commencés à différentes hauteurs H dans la citerne donnent des résultats équivalents
- le liquide ne s'échauffe pas (ou très peu $\Delta T \lesssim 10^{-4}$°K) au cours de l'écoulement. Ce résultat a été confirmé par les mesures d'intensités transmise et diffusée. En effet, ces intensités enregistrées avant l'écoulement retournent à leurs valeurs initiales à la fin de l'écoulement.

Notons que nous avons négligé les variations faibles de la viscosité avec la température et avec le gradient de vitesse (effet non-newtonien)[47,50]. De même, les écoulements secondaires dans le plan (y,z) ont été négligés car ils sont aussi faibles[71].

Pour les systèmes (E-I) et (N-H) comme pour (C-A), la hauteur du liquide a été mesurée en fonction du temps (voir figure V-4b). Puisque la hauteur ne varie pas beaucoup pendant l'écoulement, nous avons considéré qu'elle est constante et égale à la valeur moyenne (arithmétique) H_m = 8,3 cm pour (N-H) et 7,8 cm pour (E-I). Ces valeurs de H_m et celles de ρ et η de la table V-2 ont été portées dans les formules V-1, 2 et 3 pour le calcul des vitesses et des gradients de vitesse. Nous avons trouvé respectivement S_m = 1100 sec^{-1} pour (E-I) correspondant à y = 0,8 mm et S_m = 4350 sec^{-1} pour (N-H) correspondant à y = 0,7 mm. Il n'est pas certain qu'avec (N-H) l'écoulement soit purement laminaire. Il semble cependant qu'aucune turbulence ne se manifeste, ce qui peut s'expliquer par une entrée progressive du liquide dans le capillaire[72].

V - C PREPARATION DES ECHANTILLONS ET REMPLISSAGE DES CELLULES

Dans ce paragraphe, la méthode de préparation des échantillons est décrite, puis quelques propriétés physiques des constituants et des mélanges sont données.

V - C - 1 Préparation des échantillons

Les mélanges étudiés, le cyclohexane/aniline (C-A) ; l'eau/acide isobutyrique (E-I) et le nitrobenzène/n-Hexane (N-H) ont été préparés à partir de produits pour la plupart commerciaux. Le nitrobenzène (Prolabo), le n-hexane (Prolabo), le cyclohexane (Merck), l'acide isobutyrique (Prolabo) de pureté supérieure à 99,5% n'ont subi aucun traitement avant d'être utilisés. Il n'en est pas de même de l'aniline (Touzart et Matignon) qui a dû être purifiée car elle est hygroscopique et s'oxyde sous l'action de la lumière. Elle commence par jaunir puis devient complètement noire à la longue. Il a donc été nécessaire de la distiller sous vide. Quant à l'eau, elle nous a été fournie par une unité millipore de traitement du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Elle résulte d'une longue opération d'épuration et de filtration et sa qualité finale correspond à une

résistivité de 18 MΩ cm. Certaines propriétés physiques de ces constituants sont données dans la table V-1.

La concentration critique des mélanges est obtenue par pesée. Pour éviter toute contamination, le mieux aurait été de préparer les mélanges directement dans la cellule. Mais la forme bizarre de celle-ci et surtout son encombrement nous ont obligé à passer par une étape intermédiaire.

La préparation se fait donc dans un flacon de 500 cc environ préalablement lavé à l'eau puis à l'alcool et enfin chauffé et disséqué dans un four pour éliminer les vapeurs d'alcool. Il est ensuite placé sur le plateau d'une balance et une quantité très proche de celle voulue de l'un des constituants (appelons le A) y est versé. La quantité nécessaire du constituant B pour obtenir la concentration critique est ensuite déterminée par calcul. Cette quantité de substance B est alors injectée dans le flacon à l'aide d'une seringue.

Les concentrations critiques ainsi obtenues et celles qu'on trouve dans la littérature sont regroupées dans la table V-2. Dans cette même table, figurent les valeurs de certaines constantes physiques des mélanges qui interviennent dans l'analyse de nos mesures.

V - C - 2 Remplissage des cellules

Comme le flacon, la cellule est lavée à l'eau puis à l'alcool. Ensuite le vide y est fait par pompage en même temps qu'elle est chauffée à l'aide d'un sèche-cheveux. Le flacon contenant les 2 constituants est porté à une température bien supérieure à la température critique puis agité afin de rendre le mélange homogène. Puis le mélange est versé dans la cellule. Cette suite d'opérations nous assure qu'au cours du remplissage , la concentration n'a pas varié, sa précision étant celle obtenue lors de la pesée.

Lorsqu'il n'y a aucun risque de gel et par suite de casse ; c'est le cas des systèmes (C-A) et (N-H), la cellule est progressivement refroidie et gelée dans de l'azote liquide. Elle est ensuite scellée après avoir été mise sous vide. Dans le cas du système (E-I), le pompage se fait à la température ambiante et il est arrêté dès l'apparition des

premières bulles indiquant que la pression de vapeur saturante est atteinte.

Nous estimons qu'au cours du pompage, la concentration n'a pû varier que très peu. En effet, les pertes de masse consécutives au pompage sont faibles, de l'ordre de quelques milligrammes seulement. La précision finale des concentrations a pû être calculée et est portée dans la table V-2 ainsi que les valeurs des concentrations critiques mesurées expérimentalement par d'autres auteurs.

La cellule ainsi scellée est alors montée sur son support et l'ensemble plongé dans le bain thermostaté en vue d'entreprendre les mesures.

Constituants	cyclohexane	Aniline	Eau	Acide Isobutyrique	Nitrobenzène	n-hexane
$\rho(g/cm^3)$	0,7791 [a]	1,0216 [b]	0,99707 [a]	0,96815 [a]	1,2037 [b]	0,766 [a]
n	1,4266 [a]	1,5863 [a]	1,3319 [a]	1,3930 [a]	1,550 [a]	1,4180 [a]

Table V-1

Quelques constantes physiques des constituants.

	(C-A)	(E-I)	(N-H)
Constituant A	107,89 ± 0,01g	244,40 ± 0,02g	182,13 ± 0,02g
Constituant B	95,68 ± 0,01g	155,60 ± 0,02g	164,78 ± 0,02g
Concentration expérimentale	47,00 ± 0,04% d'aniline	38,90 ± 0,04% d'acide	52,25 ± 0,04% de nitrobenzene
Concentration critique	47% d'aniline [c]	38,85% d'acide [d]	52,5% de nitrobenzène [b]
ρ (g/cm^3)	0,87 [e]	0,993 [e]	0,8635 [b]
n	1,52 [f]	1,357 [g]	1,442 [b]
η en cP	1,78 [h]	2,9 [i]	0,75 [j]
ξ_o en Å	2,45 [k,m]	3,62 [ℓ,m]	3,15 [m]

Table V-2

Quelques caractéristiques des mélanges étudiés.

a) ref 73 b) ref 74 c) ref 75 d) ref 42 e) ref 76 f) ref 77 g) ref 78
h) ref 79 i) ref 80 j) ref 81 k) ref 31 ℓ) ref 82 m) ref 83

CHAPITRE VI

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le montage que nous avons décrit dans le chapitre précédent a été utilisé pour étudier les effets d'un cisaillement sur les propriétés critiques des mélanges binaires. Dans la première partie de ce chapitre, nous exposons le principe général des mesures. Il consiste à enregistrer les intensités transmise et diffusée sous un angle θ pour le système à l'équilibre et sous cisaillement dans exactement les mêmes conditions. Cette précaution présente plusieurs intérêts :

- la visualisation instantanée de l'effet du gradient de vitesse.
- La mesure en valeur absolue, très difficile, de l'intensité diffusée par le mélange sous cisaillement n'est pas nécessaire.
- La variation du coefficient de diffusion mutuelle en fonction de la température peut être déduite de la mesure du temps de retour à l'équilibre du système.

Pour l'analyse des résultats, nous avons admis que l'intensité diffusée par les mélanges binaires à l'équilibre s'écrit :

$$I(S=0, k, T) \propto \frac{\varepsilon^{-\gamma}}{(1 + k^2 \xi^2)^{1-\eta/2}} \qquad \text{(VI.1)}$$

Les paramètres qui interviennent dans cette expression ont été explicités dans les chapitres II et III. Les exposants sont ceux donnés par la théorie du groupe de renormalisation. En admettant cette expression, nous avons implicitement supposé que l'intensité diffusée par le système à l'équilibre dépend seulement du module du vecteur de diffusion $|\vec{k}|$, mais pas de sa direction.

Enfin, nous décrivons nos mesures et comparons nos résultats aux prévisions théoriques.

VI - A MESURES A L'EQUILIBRE

Pour analyser nos mesures sous gradient de vitesse, nous avons besoin d'un certain nombre d'informations concernant les systèmes étudiés à l'équilibre. Il s'agit de la température critique $T_c(0)$, de la turbidité $\zeta(0)$ ou la transmission $\mathcal{T}(0) = \exp(-\zeta(0)L)$ en fonction de la température T et de l'intensité diffusée I(0) en fonction de $|\vec{k}|$ et de T.

VI - A - 1 La température critique $T_c(0)$

Dans l'étude des phénomènes critiques, la détermination précise de la température critique en absolu n'est pas forcément nécessaire. Par contre l'écart $T - T_c(0)$ doit être connu avec une grande précision. Pour les mélanges binaires, $T_c(0)$ peut se repérer par 3 méthodes[84]. Dans ces méthodes, il faut faire varier par paliers la température de l'échantillon ($T \rightarrow T_c$).

La première consiste à surveiller attentivement l'apparition du ménisque . $T_c(0)$ correspond alors à la température à laquelle le ménisque apparait pour la première fois. Cette méthode est peu précise surtout si le système est très turbide.

La seconde consiste à étudier la variation de l'intensité transmise $I_t(0)$ et $T_c(0)$ correspond au minimum (souvent nul) de celle-ci.

La troisième méthode est de suivre l'intensité diffusée $I(0)$ sous un angle de diffusion θ le plus petit possible. A $T_c(0)$, $I(0)$ est maximum ou encore $I(0)^{-1}$ est minimum.

Les deux dernières méthodes donnent une meilleure précision qui est de l'ordre de quelques 10^{-4}°K, la seconde étant plus indiquée pour un système turbide ((C-A) par exemple). Ce sont celles là que nous avons utilisées dans nos expériences. Il est remarquable que les résultats obtenus par ces 2 méthodes sont absolument concordants.

VI - A - 2 La turbidité ou la transmission

Les mesures absolues de la transmission $\mathcal{T}(0)$ sont aisées puisqu'il suffit de disposer de deux photodiodes étalonnées. La variation de $\mathcal{T}(0)$ en fonction de $T - T_c(0)$ du système (C-A) est présentée dans la figure VI-1. De $\mathcal{T}(0)$ on peut déduire la turbidité $\tau(0)$ du système. Nous avons vérifié que nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par Calmettes et al[31] pour (C-A). Pour (N-H) et (E-I) seule la variation de $I_t(0)$ en fonction de $T - T_c(0)$ a été déterminée (voir figure VI-11 et 12).

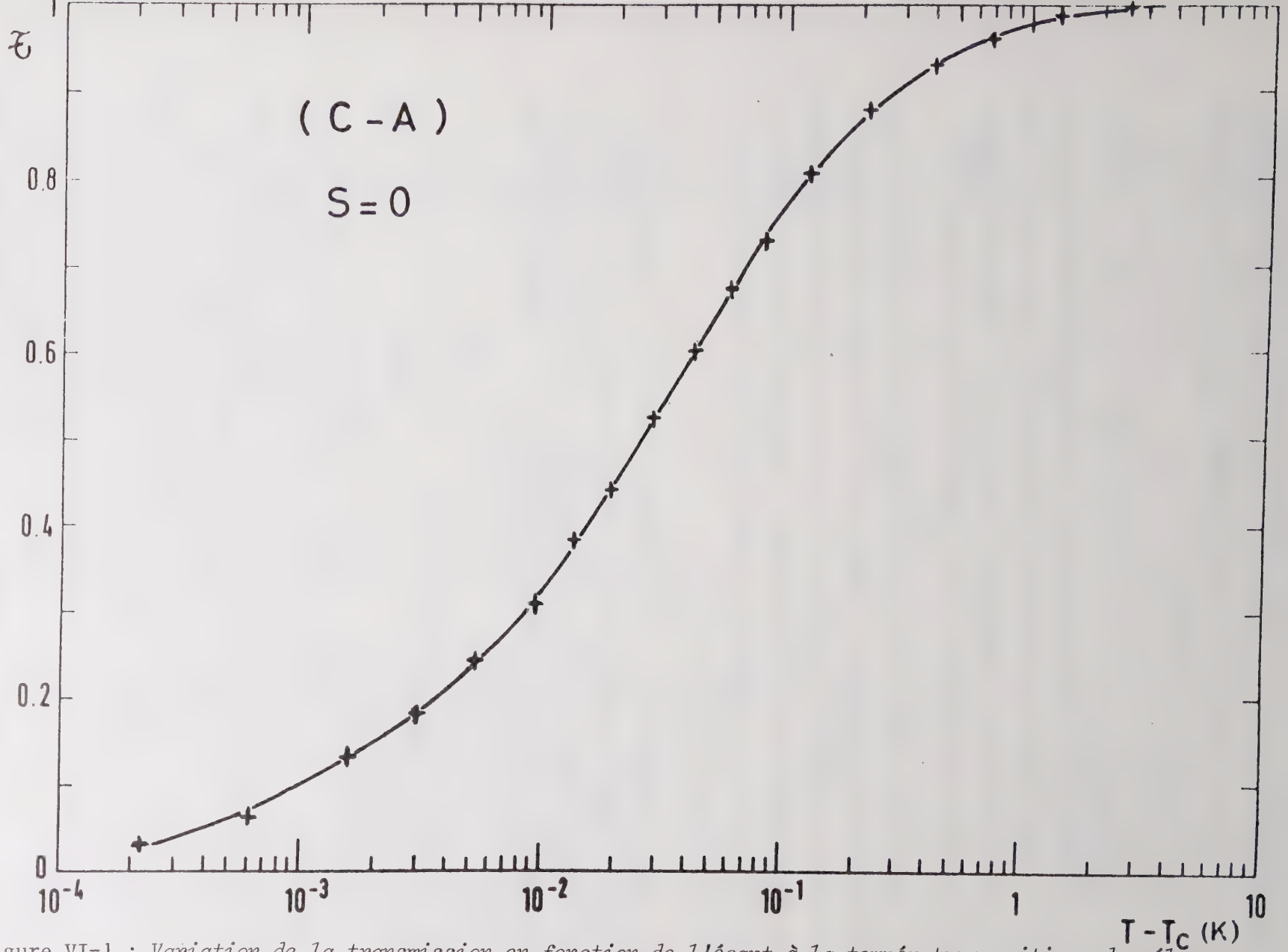


Figure VI-1 : *Variation de la transmission en fonction de l'écart à la température critique du mélange cyclohexane/aniline au repos.*

VI - A - 3 L'intensité diffusée

La détermination de I(0) est moins facile. En effet nous mesurons une intensité efficace I_{eff}. Tenant compte de la transmission différente de 1, l'intensité réellement diffusée est $I' = I_{eff}/\mathcal{T}$. I' est en fait la somme de plusieurs contributions :

$$I' = I + I_r + I_p \qquad (VI.2)$$

I est la contribution des fluctuations de concentration (dominant près de T_c), I_r et I_p sont des intensités "parasites". I_p représente les raies d'entropie et Brillouin (paragraphe III-A) et I_r est dûe aux réflexions sur les parois du capillaire, à la diffusion par les poussières, etc...

Nous avons vérifié que la diffusion multiple est négligeable compte tenu des faibles dimensions du capillaire[85]. De même, nous négligeons les effets de gravité[86] qui nécessitent pour se faire sentir des temps très longs comparés au temps de mesure. Les effets d'absorption par les parois[87] n'ont pas été pris en compte car ils ne se manifestent que sur des distances de l'ordre de ξ.

Nous déterminons $I_r + I_p$ en ajustant la courbe I' en fonction de $T - T_c(0)$ en échelle log-log avec une droite de pente $\gamma = 1{,}24$ dans la région hydrodynamique où $k\xi \ll 1$. Pratiquement, la somme $I_r + I_p$ n'excède pas 3% de I' à 7 mK de T_c. La figure VI-2 montre un exemple d'ajustement ainsi obtenu dans (C-A) pour $k = 1{,}82\ 10^4 cm^{-1}$.

VI - B MESURES SOUS GRADIENT DE VITESSE

VI - B - 1 Généralités

A l'équilibre thermique du bain et de l'échantillon indiqué par la stabilité de la température et celle de l'intensité transmise au repos, la citerne est remplie. Puis elle est vidée et au cours de l'écoulement dans le capillaire, les intensités transmise $I_t(S)$ et diffusée à petits angles $\theta < 15°$ $I_{eff}(S)$ sont simultanément enregistrées.

a) La transmission

Les figures VI-3 et 4 montrent les comportements de l'intensité transmise lorsque le système est soumis à un gradient de vitesse variable (C-A) et pratiquement constant (E-I) ou (N-H). On constate que pour :

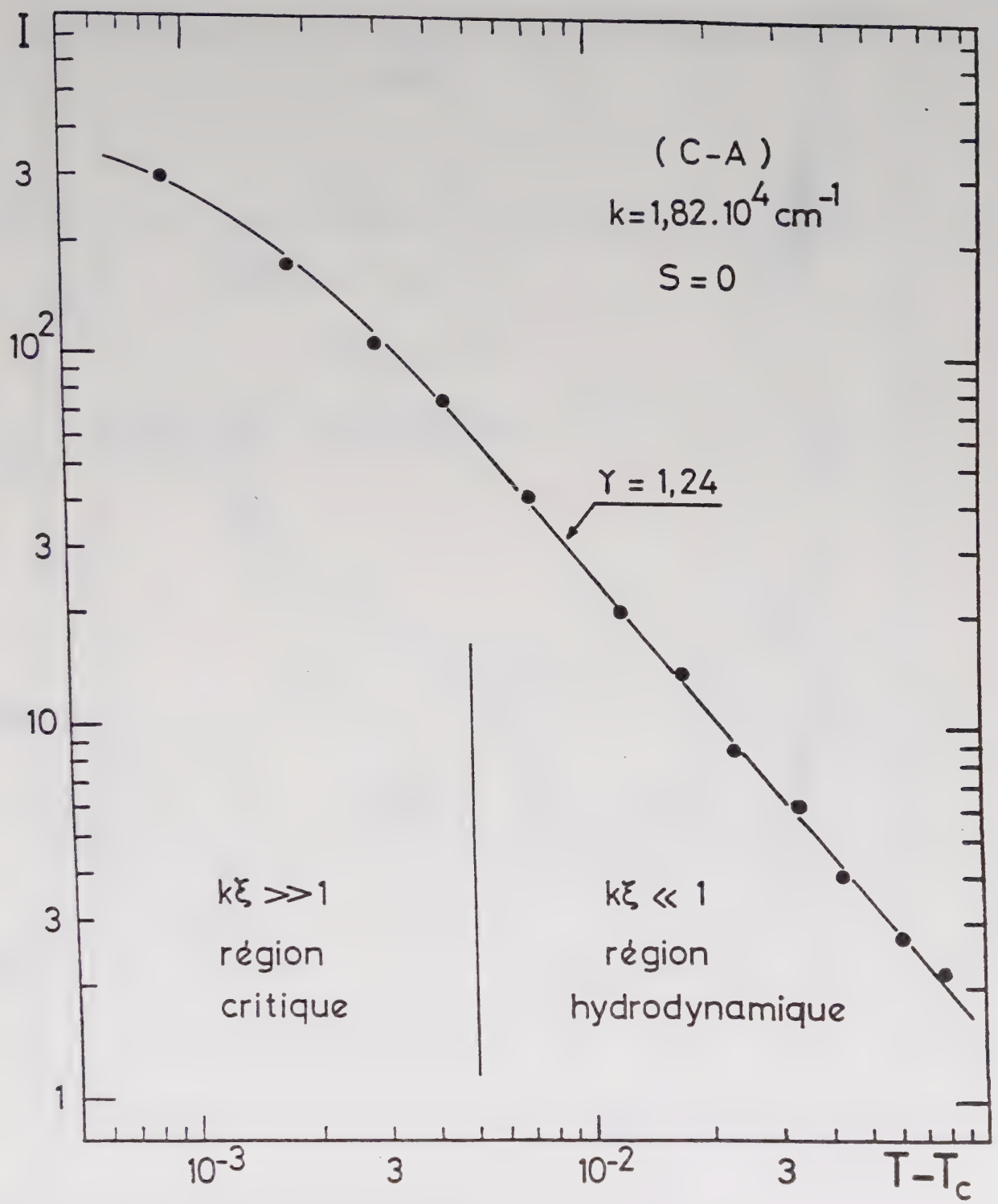


Figure VI-2 : *Ajustement des mesures d'intensité diffusée en fonction de* $T - T_c(0)$ *pour (C-A) au repos avec une droite de pente* $\gamma = 1,24$ *dans la région hydrodynamique.*

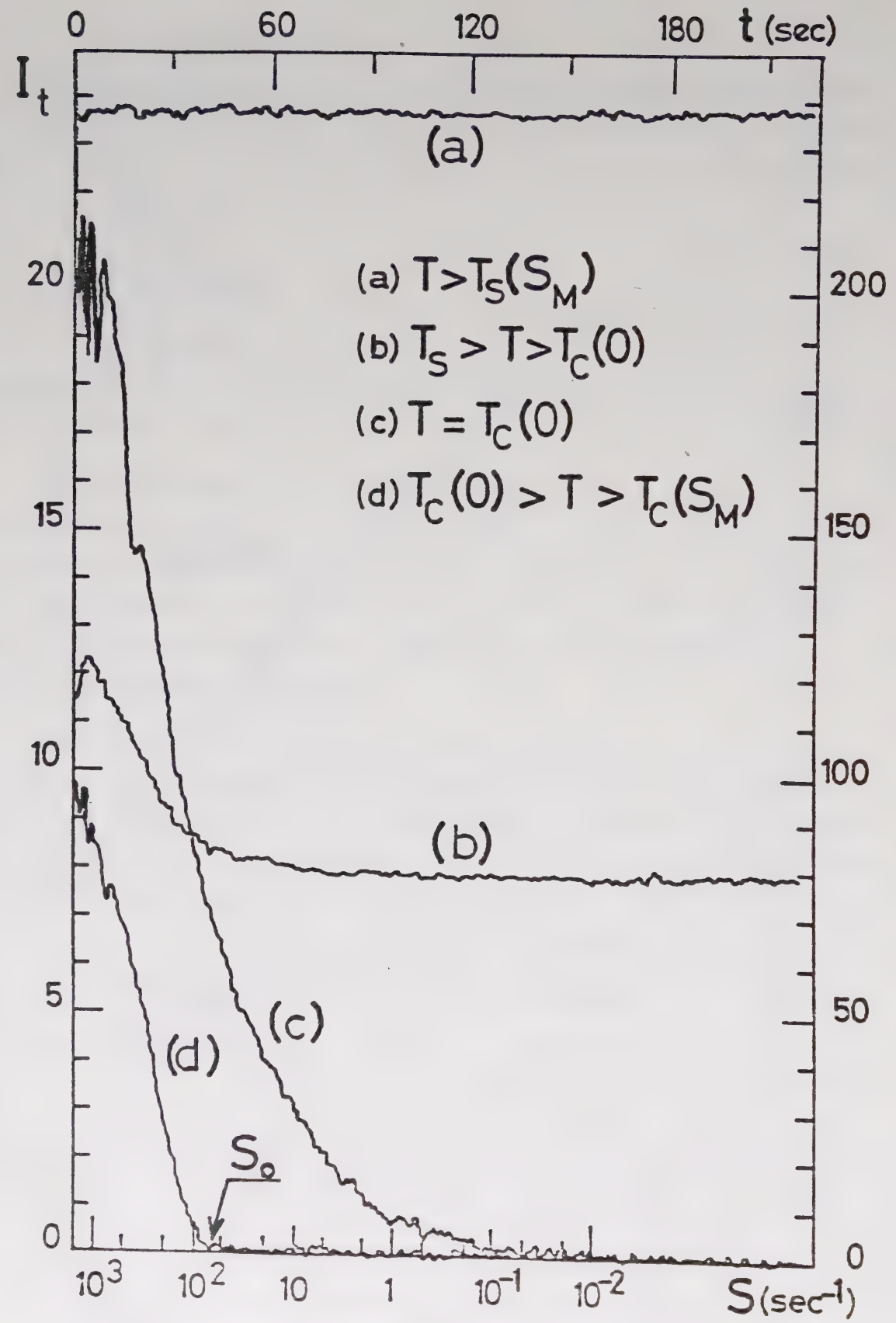


Figure VI-3 : *Effet d'un gradient de vitesse S variable sur l'intensité transmise I_t pour (C-A) dans les différents domaines de température définis au chapitre IV.*

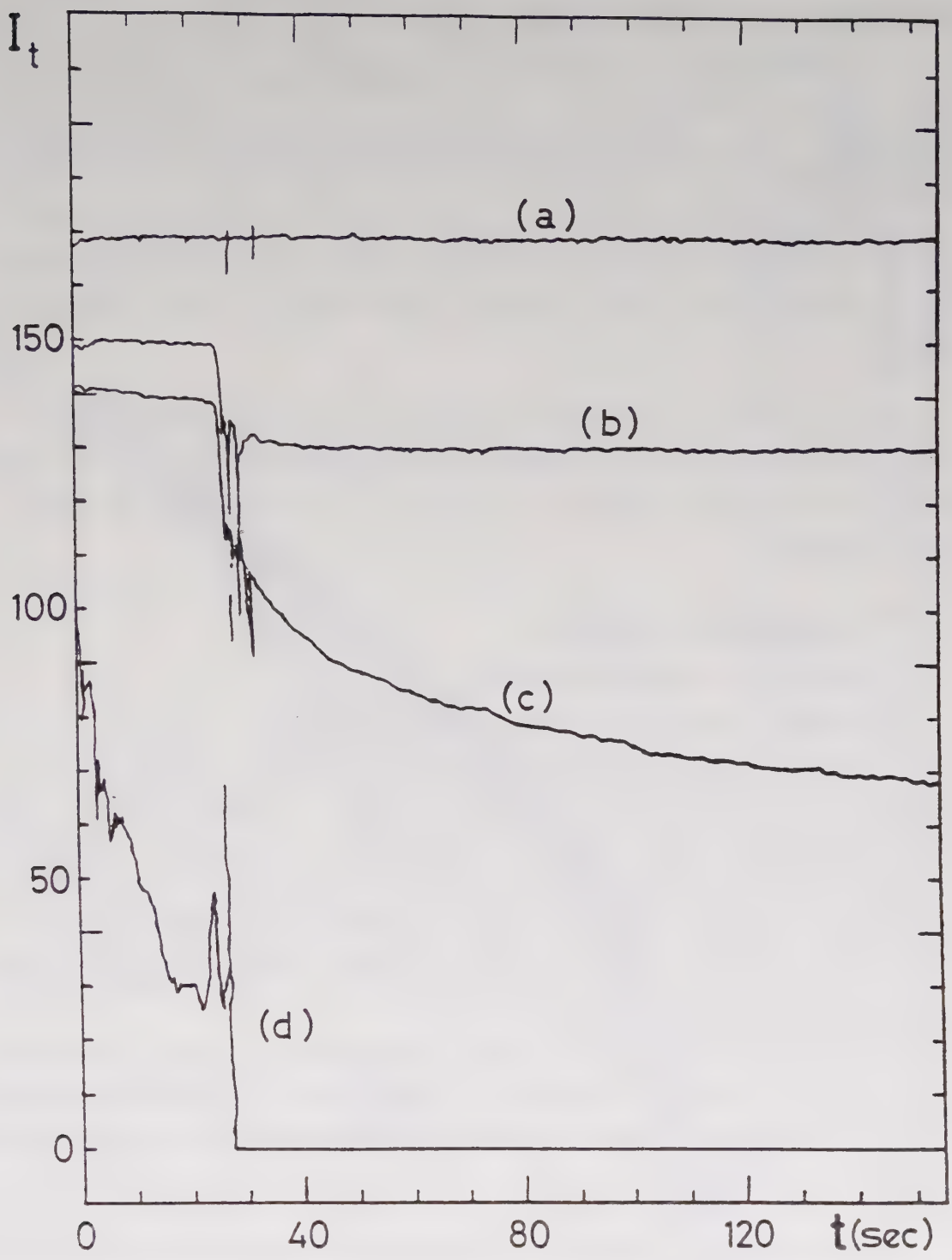


Figure VI-4 : *Effet d'un gradient de vitesse pratiquement constant* $S \simeq 1100\ sec^{-1}$ *pour (E-I) et* $S \simeq 4350\ sec^{-1}$ *pour (N-H) sur l'intensité transmise* I_t *dans les différents domaines de température :*
a) $T > T_s$, b) $T_c(0) < T < T_s$, c) $T \simeq T_c(0)$, d) $T < T_c(0)$.

- T supérieur à une certaine température T_s, fonction de S, l'effet du cisaillement n'est pas visible (courbe a).

- T inférieur à T_s mais supérieur ou égal à $T_c(0)$, $I_t(S \neq 0) > I_t(S = 0)$ et I_t revient asymptotiquement à sa valeur au repos lorsque S s'annule (courbes b et c). Ce résultat confirme que l'échauffement du mélange au cours de l'écoulement est négligeable (paragraphe V-B).

- T légèrement inférieur à $T_c(0)$, donc à une température où le système à l'équilibre serait diphasique, $I_t(S)$ se comporte comme si le système était dans la phase homogène tant que $S > S_o$ puis s'annule pour $S = S_o$.

De ces enregistrements, la variation de $I_t(S)$ en fonction de $T - T_c(0)$ et de S peut être déduite. Voir figures VI-5 pour (C-A) correspondant à plusieurs valeurs de S et VI-11 , 12 pour (N-H) et (E-I) avec S constant .

b) L'intensité diffusée

Nous avons constaté que pour

- $T > T_s$, aucun effet n'est visible sur I_{eff}.

- $T_c(0) < T < T_s$, $I_{eff}(S) < I_{eff}(0)$ résultat en accord avec $I_t(S) > I_t(0)$. Les figures VI-6a et b montrent le comportement de I_{eff} pour $\vec{k} \perp \vec{V}(k_\perp)$ et pour $\vec{k} // \vec{V}(k_{//})$. On notera que $I_{eff}(S,k_{//}) < I_{eff}(S,k_\perp)$. La montée très brusque de I_{eff} à la fin de l'écoulement correspond aux phénomènes instationnaires liés aux variations très rapides de S.

- $T \simeq T_c(0)$, $I_{eff}(S,k_\perp)$ diverge en même temps que $I_{eff}(0)$ alors que $I_{eff}(S,k_{//})$ reste fini.

- $T < T_c(0)$, il est impossible de mesurer $I_{eff}(S,k_\perp)$ tandis que $I_{eff}(S,k_{//})$ conserve pratiquement la même valeur. Ce résultat confirme que les fluctuations sont fortement supprimées dans la direction perpendiculaire à l'écoulement.

Les intensités sont ensuite corrigées de la transmission en calculant $I'(S) = I_{eff}(S)/I_t(S)$. I(S) est alors obtenu en soustrayant de I'(S) les contributions parasites $(I_r + I_p)$ précédemment déterminées. La variation de I(S) en fonction de $T - T_c(0)$ et de S est représentée dans les figures VI-7 et 17 pour (C-A) correspondant à $k_{//}$ et plusieurs valeurs de S, dans la figure VI-8 pour (N-H) avec $k_{//}$ et $k_\perp$.

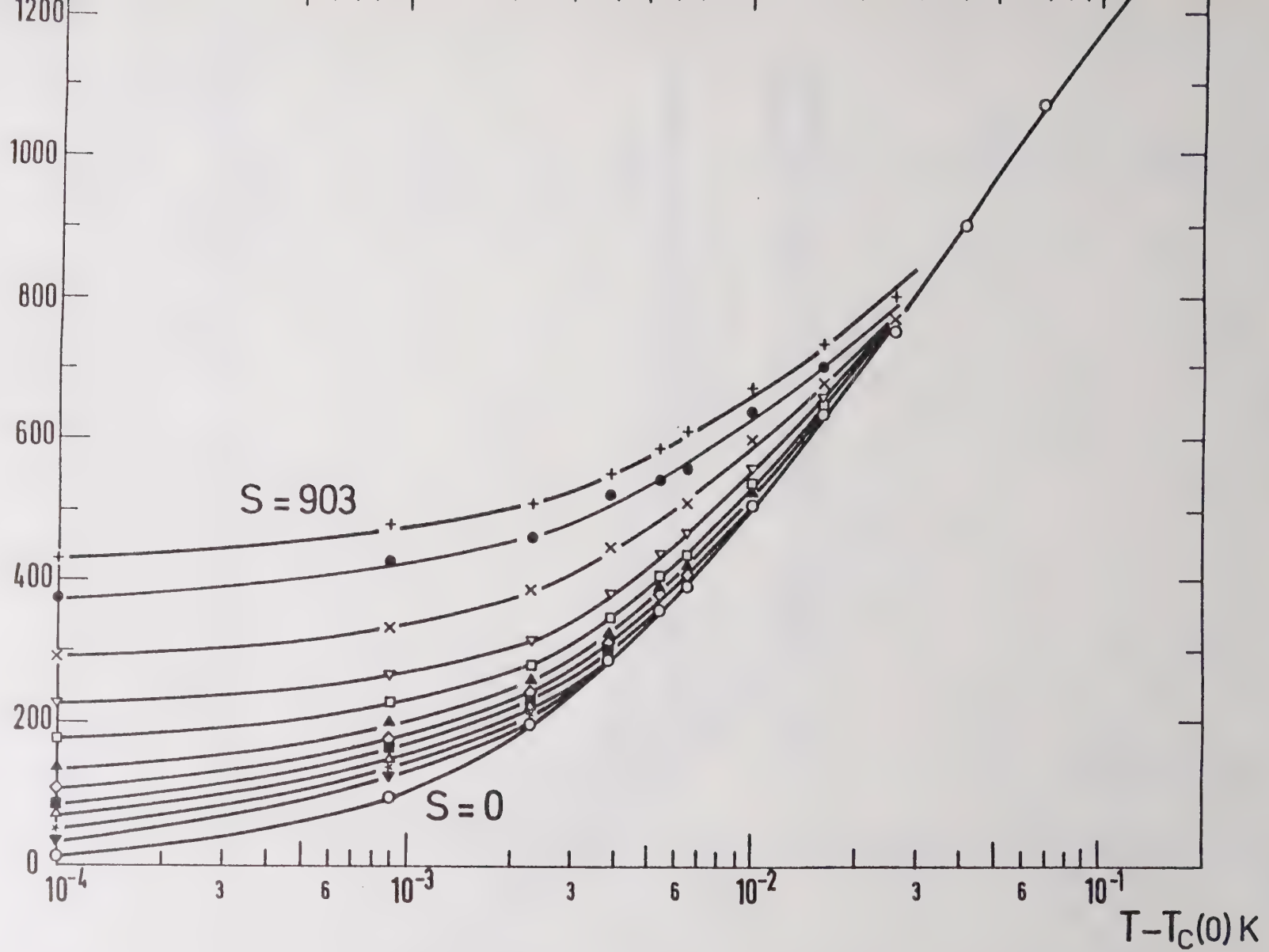


Figure VI-5 : *Variation de l'intensité transmise I_t en fonction de $T-T_c(0)$ pour (C-A) et plusieurs valeurs du gradient de vitesse S = 903(+) ; 518(●), 288(×), 163(▽), 92(□), 52(▲), 29(◇) et zéro (0) sec^{-1}.*

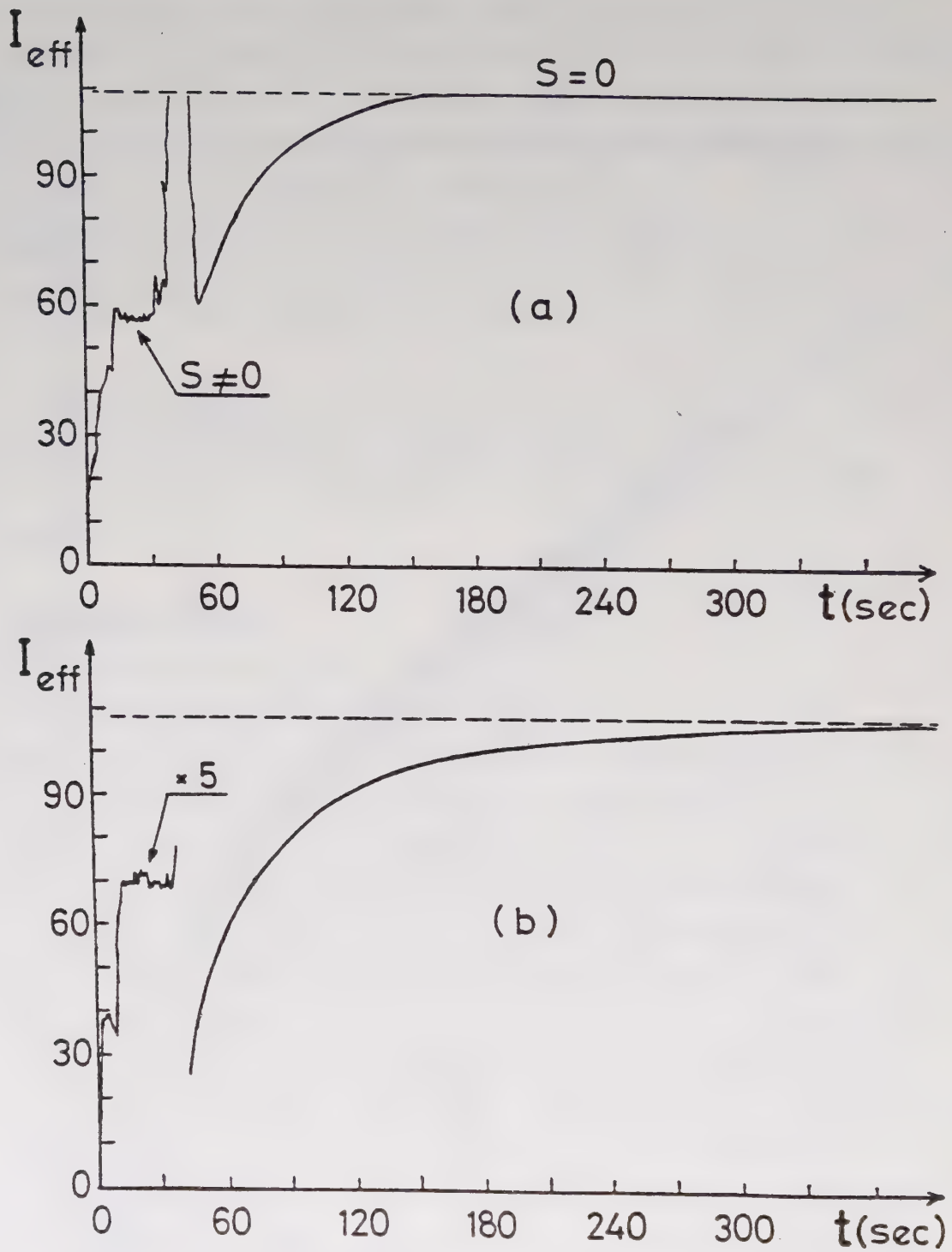


Figure VI-6 : *Effet du cisaillement sur l'intensité efficace I_{eff} pour (E-I) ou (N-H) pour $k_{\perp}$(a) et $k_{//}$(b). On remarquera que $I_{eff}(S)$ est beaucoup plus faible et que le temps de retour à l'équilibre est plus long en b) qu'en a).*

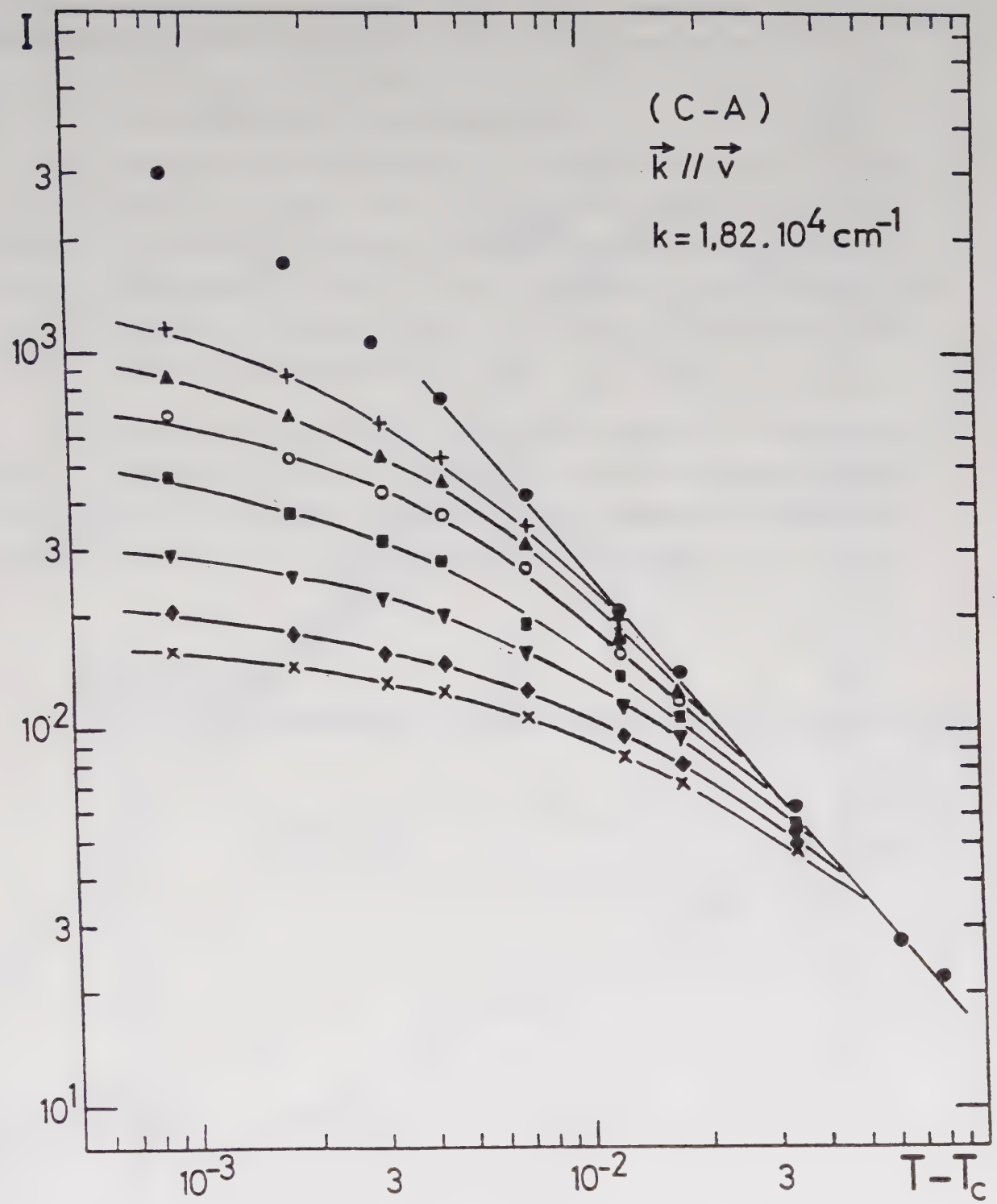


Figure VI-7 : *Variation de l'intensité diffusée I en fonction de $T - T_c(0)$ pour $k_{//}$ et plusieurs valeurs de S = 903(×) ; 518(◆); 288(▼); 163(■); 92(○); 52(▲); 29(+) et zéro (●) pour le mélange cyclohexane/aniline.*

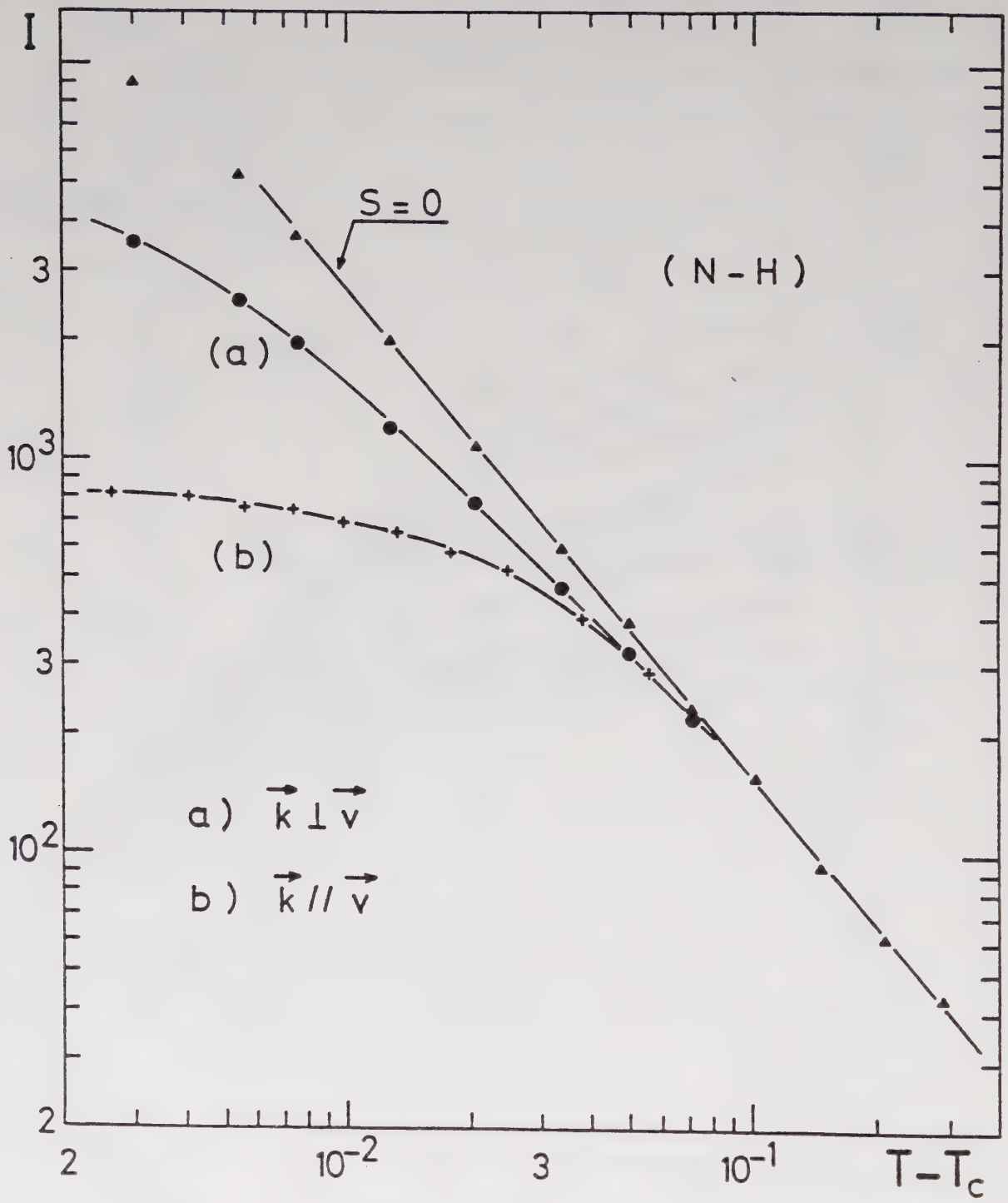


Figure VI-8 : *Variation de l'intensité diffusée I pour (N-H) soumis à un gradient de vitesse S ≃ 4350 sec^{-1} et S = 0. On notera que I est plus forte pour $k_\perp$(a) que pour $k_{//}$(b).*

Les figures VI-18 et 20 montrent celle obtenue pour (E-I) avec $k_\perp$ et $k_{//}$ respectivement.

VI - B - 2 La température de transition $T_s(S)$

Elle caractérise la température T au-dessous de laquelle l'effet du cisaillement est visible sur I_t et I. Sa détermination précise est difficile. Toutefois, une bonne estimation a pû être faite par extrapolation des courbes précitées. Il est intéressant de remarquer que les valeurs de $T_s(S)$ déterminées à partir des courbes d'intensités transmise et diffusée sont en accord entre eux.

Ainsi, pour le système (C-A) soumis à un gradient de vitesse variable, la dépendance en S de $[T_s(S)-T_c(0)]$ a pû être obtenue et est représentée en échelle log-log dans la figure VI-9. Cette courbe est compatible avec une loi en puissance et un exposant $\sigma_0 = 0{,}53 \pm 0{,}1$.

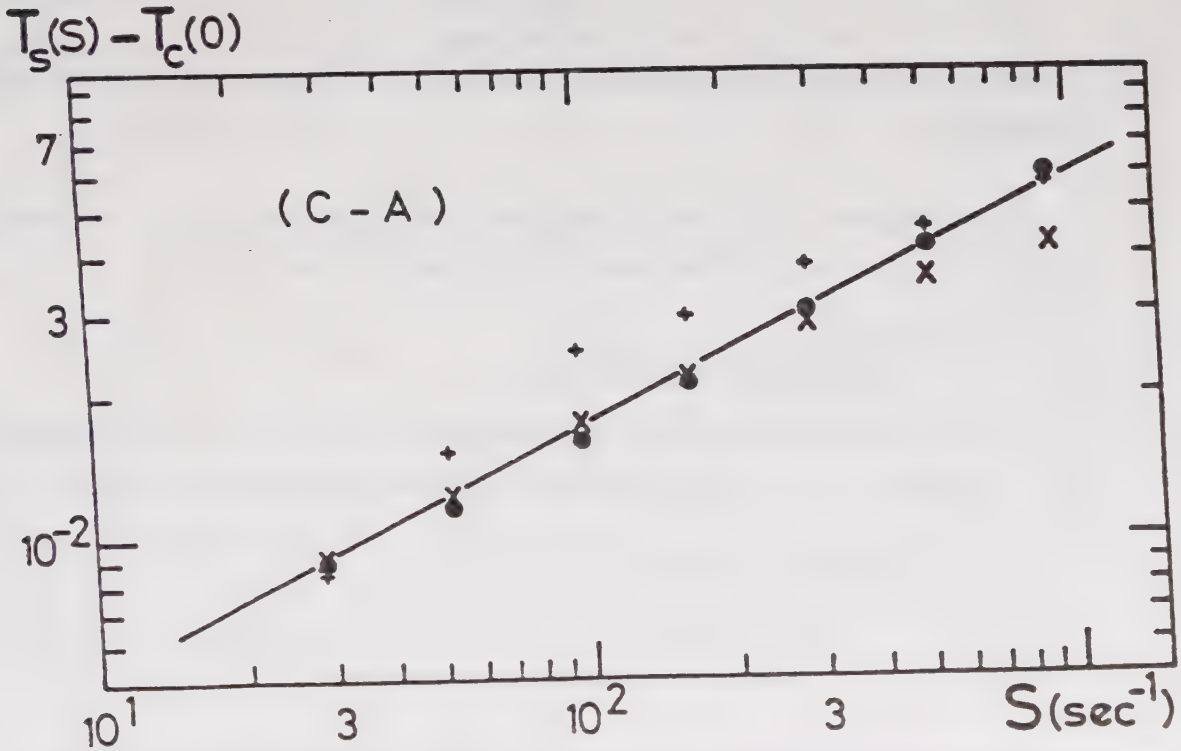


Figure VI-9 : *Variation de $T_s(S) - T_c(0)$ en fonction du gradient de vitesse S pour (C-A). Les points expérimentaux sont déduits des courbes VI-5(●) ; VI-7 (+) et VI-17(×).*

Nous avions défini la température de transition par l'expression IV-5 qui peut aussi s'écrire :

$$T_s(S) - T_c(0) = A_0 S^{\sigma_0} \qquad \text{(VI.3)}$$

avec $A_0 = T_c(0) \left(\frac{5\pi\eta}{k_B T_c} \xi_0^3 \right)^{1/3\nu}$ et $\sigma_0 = \frac{1}{3\nu} = 0,53$

A titre de comparaison, la courbe théorique de $T_s(S) - T_c(0)$ en fonction de S pour (C-A) est tracée dans la figure VI-9 et les valeurs théoriques et expérimentales de A_0 sont portées dans la table VI-1. Pour (E-I) et (N-H), A_0^{exp} a été obtenu en imposant la valeur de $\sigma_0 = 0,53$. Malgré l'incertitude inhérente à l'estimation de $T_s(S)$, l'accord entre nos mesures et les prévisions théoriques est correct.

mélanges	C-A	N-H	E-I
A_0^{th} en c.g.s	$1,54 \ 10^{-3}$	$1,42 \ 10^{-3}$	$3,68 \ 10^{-3}$
A_0^{exp} en c.g.s	$(1,5 \pm 0,5) 10^{-3}$	$(9,4 \pm 2,4) 10^{-4}$	$4 \pm 1 \ 10^{-3}$

Table VI

Valeurs théoriques et expérimentales de A_0 (équation VI-5) des mélanges étudiés.

Pour avancer dans notre analyse, la détermination de la température critique $T_c(S)$ du système sous cisaillement s'impose.

VI - B - 3 La température critique

Nous avons utilisé pour sa détermination les courbes de variation des intensités transmise et diffusée (voir paragraphe VI-A-1).

a) L'intensité transmise

Si on considère la portion $T > T_c(0)$ des courbes $I_t = f(T)$, on peut écrire pour une valeur de I_t fixée :

$$I_t \left[T - T_c(0), S \right] = I_t \left[T_1 - T_c(0), 0 \right] \qquad \text{(VI.4)}$$

avec $T_1 > T$. En posant $T_1 = T + \Delta T_c(S)$, cette égalité peut se mettre sous la forme :

$$I_t \left[T - T_c(0), S \right] = I_t \left[T - T_c(S), 0 \right] \qquad \text{(VI.5)}$$

avec $\Delta T_c(S) = T_c(0) - T_c(S)$. Ceci revient à admettre *un abaissement apparent* ΔT_c *de la température critique* dû au cisaillement.

La comparaison de $I_t(S_1)$ pour $S = S_1$ fixé à $I_t(0)$ a révélé que la différence $\Delta T_c(S) = T_c(0) - T_c(S)$ est constante aux erreurs expérimentales près et ne dépend que de la valeur de S (voir figure VI-10 correspondant à (C-A) avec $S_1 = 288\ sec^{-1}$). Les figures VI-11 et 12 montrent les résultats obtenus lorsque la même méthode de détermination de $\Delta T_c(S)$ est appliquée aux systèmes (N-H) et (E-I). Dans (C-A) où S varie sur plusieurs décades, la variation de $\Delta T_c(S)$ avec S a pû être déduite et est représentée dans la figure VI-13.

Cette méthode d'analyse est analogue à celle utilisée par Debye et al[65,67] pour confirmer expérimentalement l'abaissement de la température critique induit par application d'un champ électrique dans un mélange binaire dont l'un des constituants est polaire.

Le prolongement de cette analyse dans la portion $T < T_c(0)$ s'avère indispensable pour une détermination claire de $T_c(S)$. D'ailleurs les enregistrements faits dans ce domaine (voir les articles II et III) étaient encourageants pour (C-A) puisque les $\Delta T_c(S)$ mesurés pour $T < T_c(0)$ et $T > T_c(0)$ portés dans la figure VI-13 sont cohérents. $\Delta T_c(S)$ peut s'écrire :

$$\Delta T_c(S) = T_c(0) - T_c(S) = A_1^{ex} S^{\sigma_1} \qquad (VI.6)$$

avec

$$A_1^{ex} = 1,8 \pm 0,3\ 10^{-4}\ c.g.s. \quad et \quad \sigma_1 = 0,53 \pm 0,05$$

Par contre, si cette analyse pour $T < T_c(0)$ est faite dans les mélanges (N-H) et (E-I), on constate comme le montrent les figures VI-11 et 12 que d'allure de $I_t(S)$ en fonction de $T - T_c(S)$ est différente de celle de $I_t(0)$ en fonction de $T - T_c(0)$, la différence étant très importante dans le mélange (E-I). Ceci indique que la transmission n'a pas la même forme fonctionnelle pour $S = 0$ et $S \neq 0$.

b) L'intensité diffusée

La température critique est celle à laquelle I est maximum ou I^{-1} minimum. Nous avons vu que $I_{eff}(S,k_{//})$ reste fini. Il faut donc considérer $I(S,k_{\perp})$ pour déterminer $T_c(S)$. Les mesures avec $k_{\perp}$ dans (C-A)

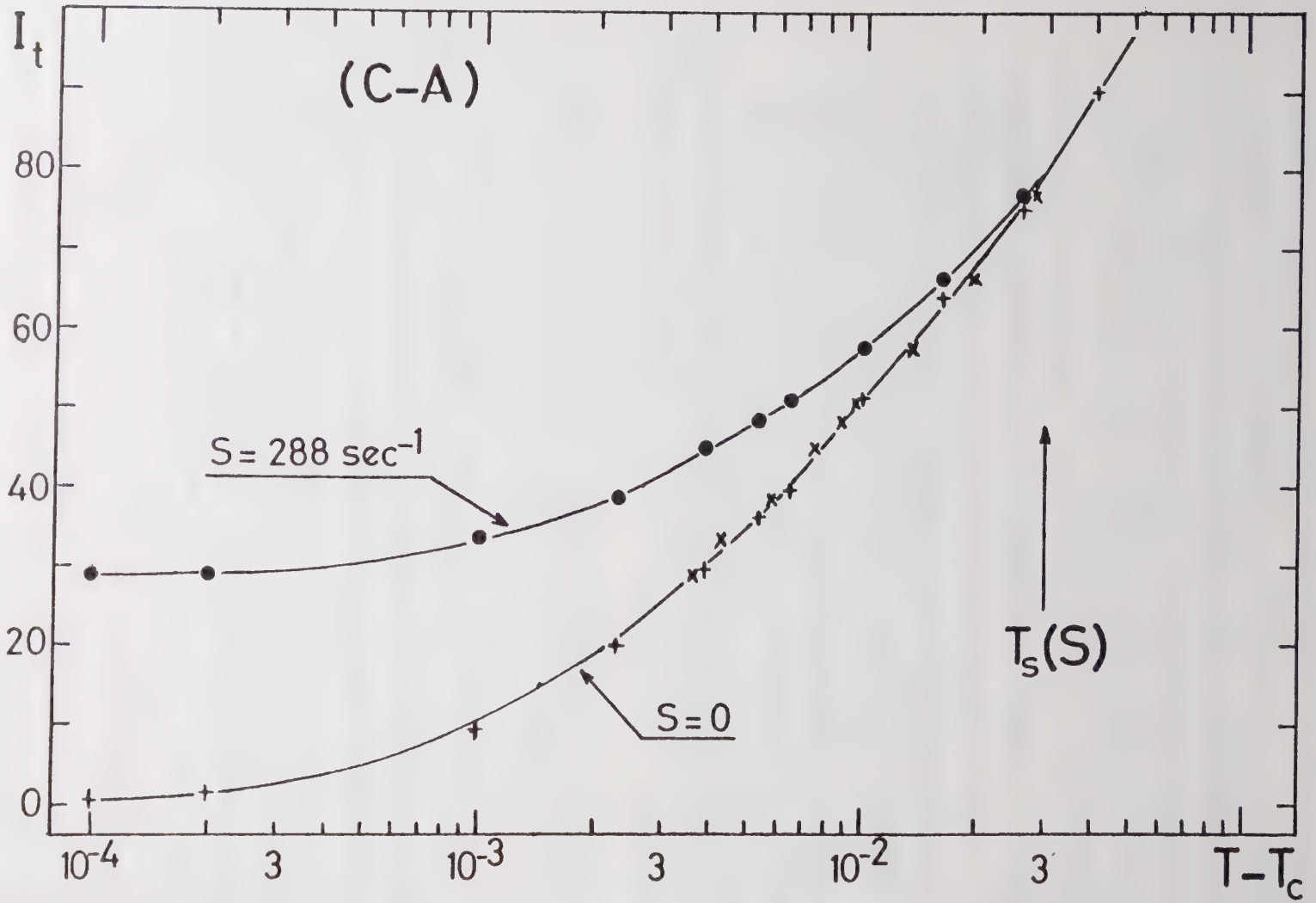


Figure VI.10 : *Variation de l'intensité transmise $I_t(S)$ en fonction de $T-T_c(0)$ pour $S \neq 0$(•) et $S=0$(+). L'hypothèse d'un décalage de température critique $\Delta T_s(S)$ induit par le cisaillement permet en traçant $I_t(S)$ en fonction de $T-T_c(S)$(×) de le faire coïncider avec $I_t(S=0)$.*

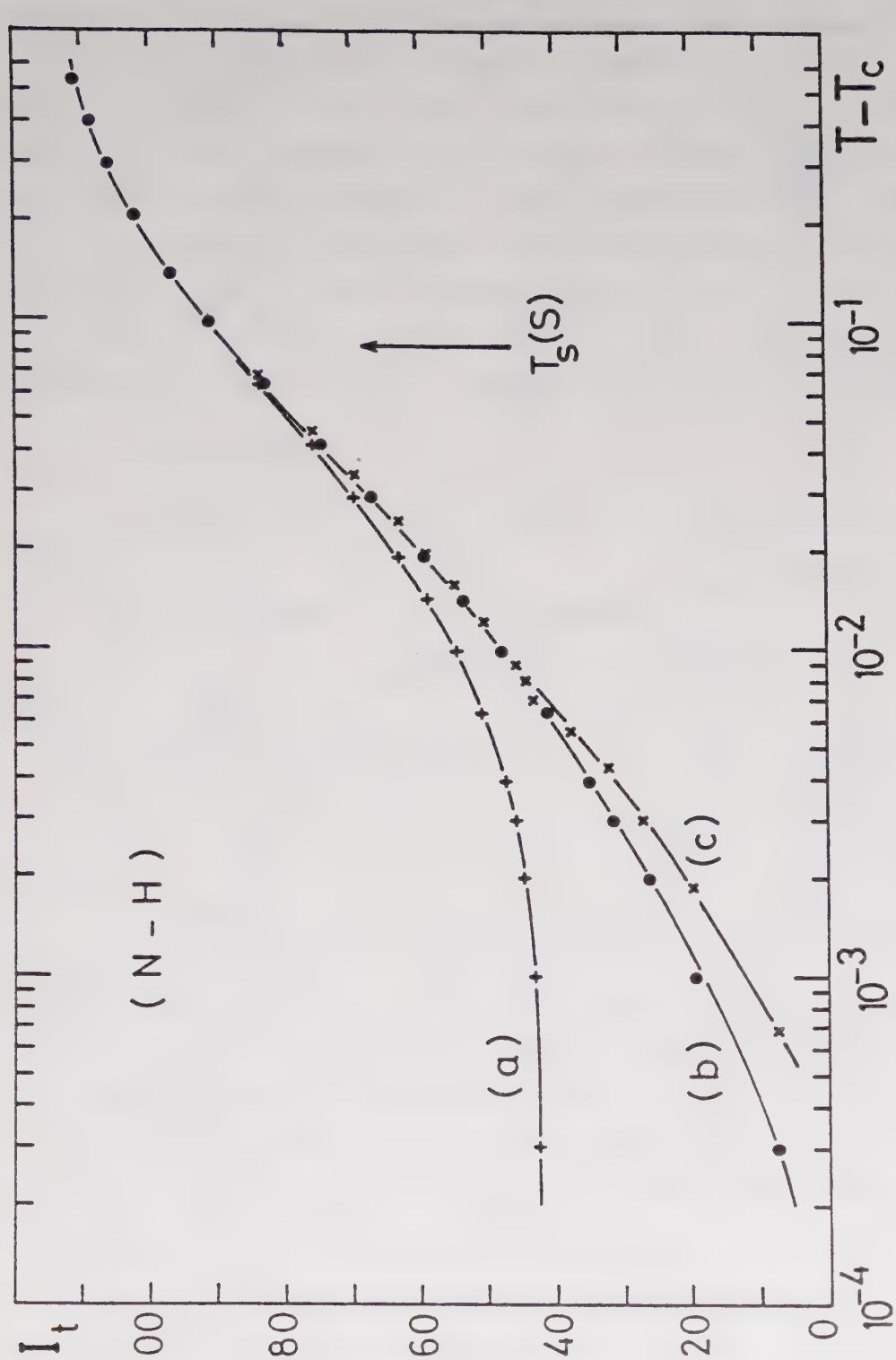


Figure VI-11 : *Variation de l'intensité transmise en fonction de* $T-T_c(0)$ *pour* $S = 4350\ sec^{-1}$ (+) *et* $S = 0$ (●) *et en fonction de* $T-T_c(S)$ *avec* $\Delta T_c(S) = 6,5.10^{-3}\,^{o}K$ (×).

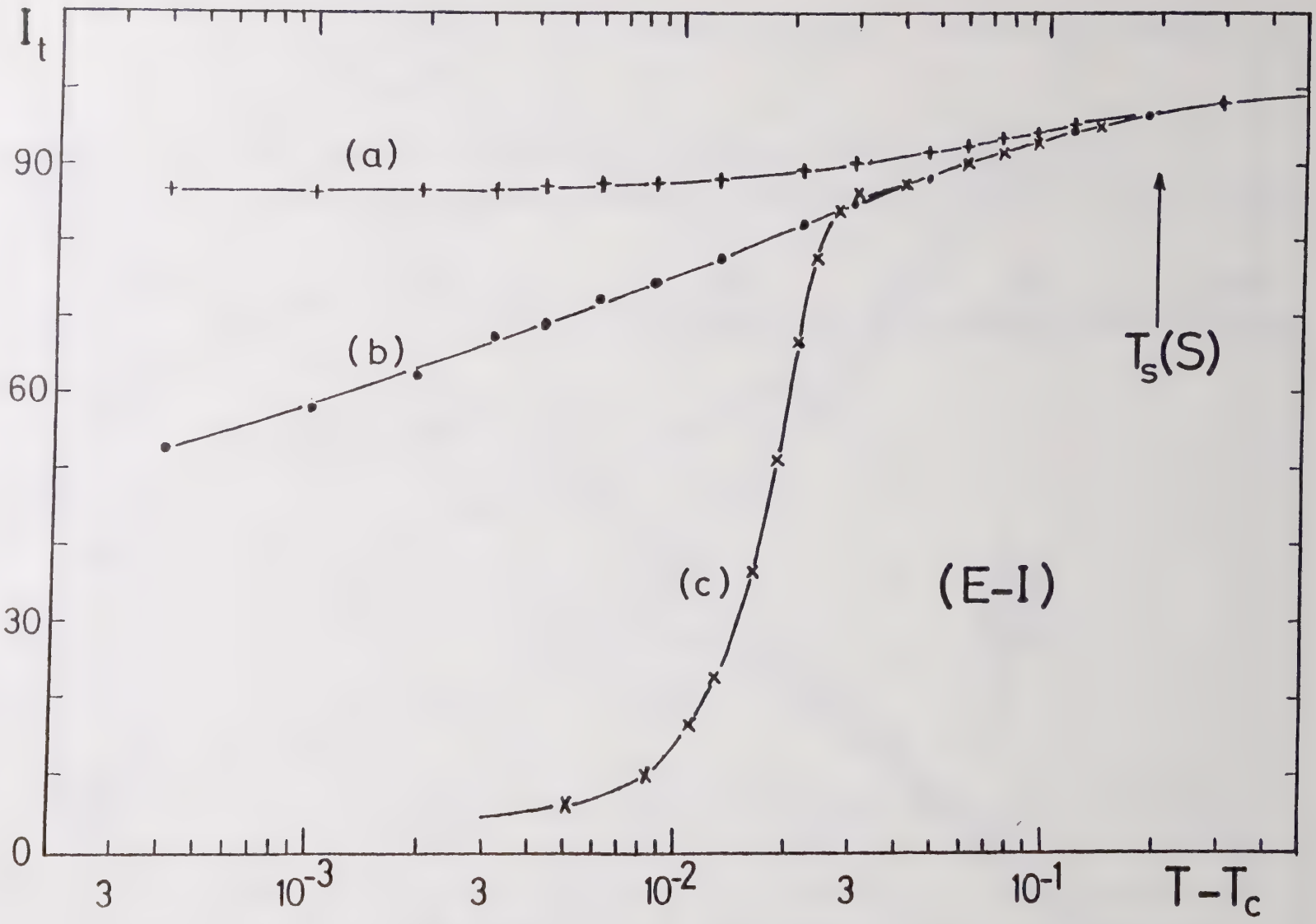


Figure VI-12 : *Variation de l'intensité transmise I_t en fonction de $T-T_c(0)$ pour $S \simeq 1100\ sec^{-1}$ (+) et $S=0$ (•). La courbe (c) correspond à $I_t(S)$ en fonction de $T-T_c(S)$ avec $\Delta T_c(S) \simeq 3.10^{-2}{}^{o}K$ (x)*

n'ont pas été précises parce que la variation temporelle de S était trop rapide. La situation est différente dans (E-I) et (N-H).

La figure VI-14 montre $I^{-1}(S)$ dans (E-I) en fonction de la température T en échelle linéaire. Elle indique clairement que pour $k_\perp$, $T_c(S) \simeq T_c(0)$ tout au plus pourrait on admettre un décalage $\Delta T_c(S)$ compris entre 1 et 3.10^{-3}°K. Pour (N-H), nous trouvons $\Delta T_c(S)$ de l'ordre de 10^{-3}°K. Ce résultat est confirmé par une analyse utilisant la méthode d'affinement satistique de Tournarie[88] (voir paragraphe VI-B-5 concernant le comportement en champ moyen). Par contre pour $k_{//}$, une conclusion aussi nette est difficile à tirer compte tenu de l'allure de la courbe correspondante. Notons toutefois que $I^{-1}(S,k_{//})$ est minimum à une température T inférieure à $T_c(0)$ compatible avec $\Delta T_c(S) \simeq 2.10^{-2}$°K.

c) Discussion

Onuki et Kawasaki (voir Chapitre IV) prévoient pour un mélange binaire soumis à un cisaillement :

- un décalage $\Delta T_c(S)$ qui s'écrit :

$$\Delta T_c(S) = A_1^{th} S^{\sigma_1} \qquad \text{(VI.7)}$$

avec

$$A_1^{th} = 0,0832\, a \left(\frac{5\pi\eta}{k_B T_c}\, \xi_0^3\right)^{1/3\nu} \quad , \quad \sigma_1 = \frac{1}{3\nu} = 0,53 \quad \text{et}$$

a = 1 ou 1,4 selon qu'on néglige ou tient compte des corrections d'amplitude

- que ce décalage est indépendant de la direction de $\vec{k}$ par rapport à celle de la vitesse de l'écoulement.

- Que la turbidité $\zeta(S)$ du système devrait saturer dès que $T - T_c(S) \lesssim T_s(S) - T_c(0)$ et par conséquent que $\mathcal{T}(S)$ devrait avoir une valeur limite minimale différente de zéro à $T_c(S)$.

- que la valeur $\zeta_c(S)$ de la turbidité à $T_c(S)$ est une fonction de S qui, pour S très grand ($> 10^4$ sec^{-1}) est proportionnelle à S^{σ_2} avec $\sigma_2 = 8/15 \simeq 0,533$.

Dans la figure VI-13, nous avons tracé la courbe théorique $\Delta T_c(S) = f(S)$ pour (C-A). Les valeurs théorique et expérimentale de A_1 sont portées dans la table VI-2. Comme dans le paragraphe précédent, $\sigma_1 = 0,53$ a été imposé pour déduire A_1^{exp} pour (N-H) et (E-I).

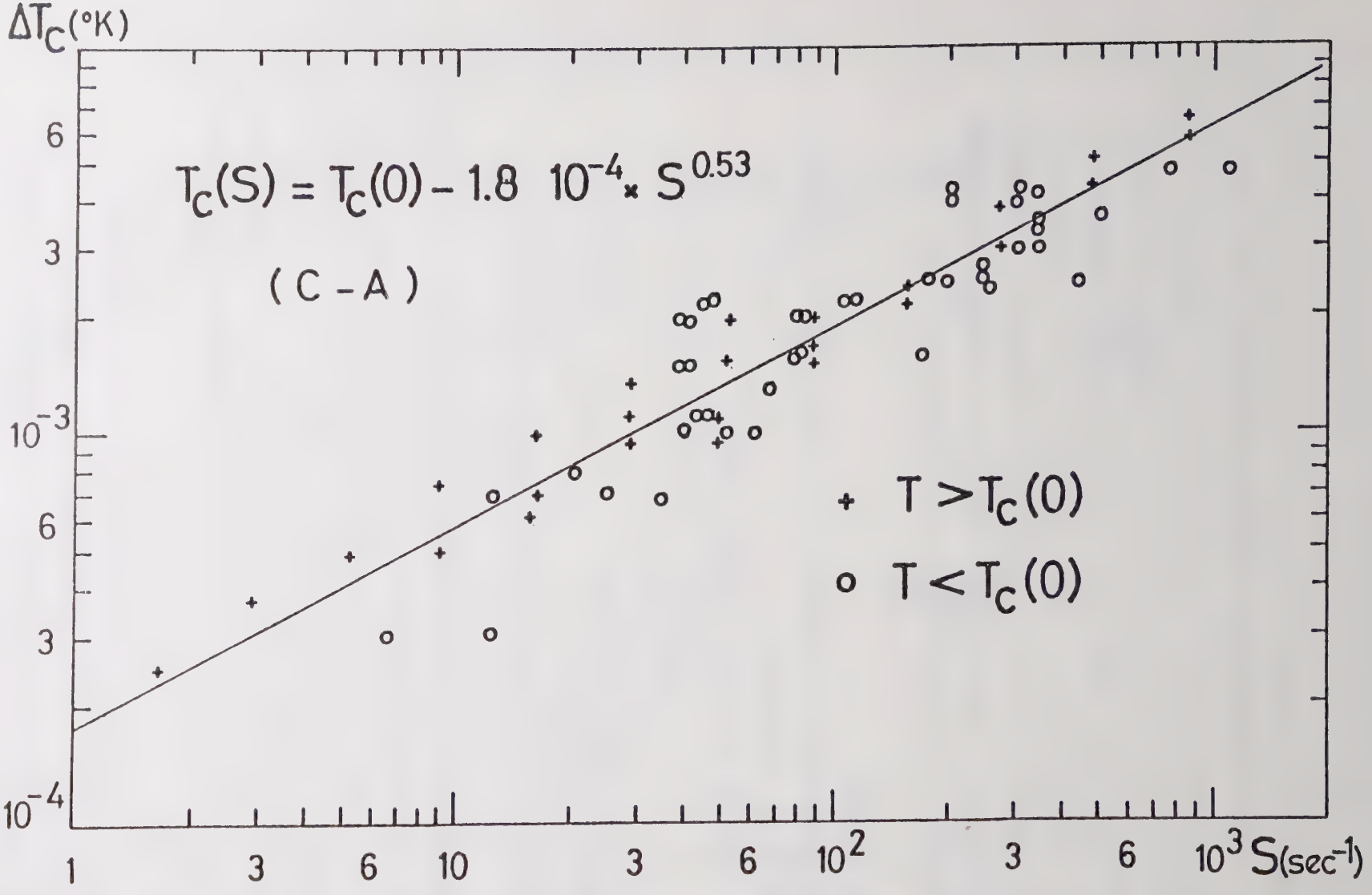


Figure VI-13 : *Variation de décalage de température critique $\Delta T_c(S)$ déterminé à partir des mesures d'intensité transmise en fonction de S dans (C-A). La droite représente la courbe théorique (équation VI-7).*

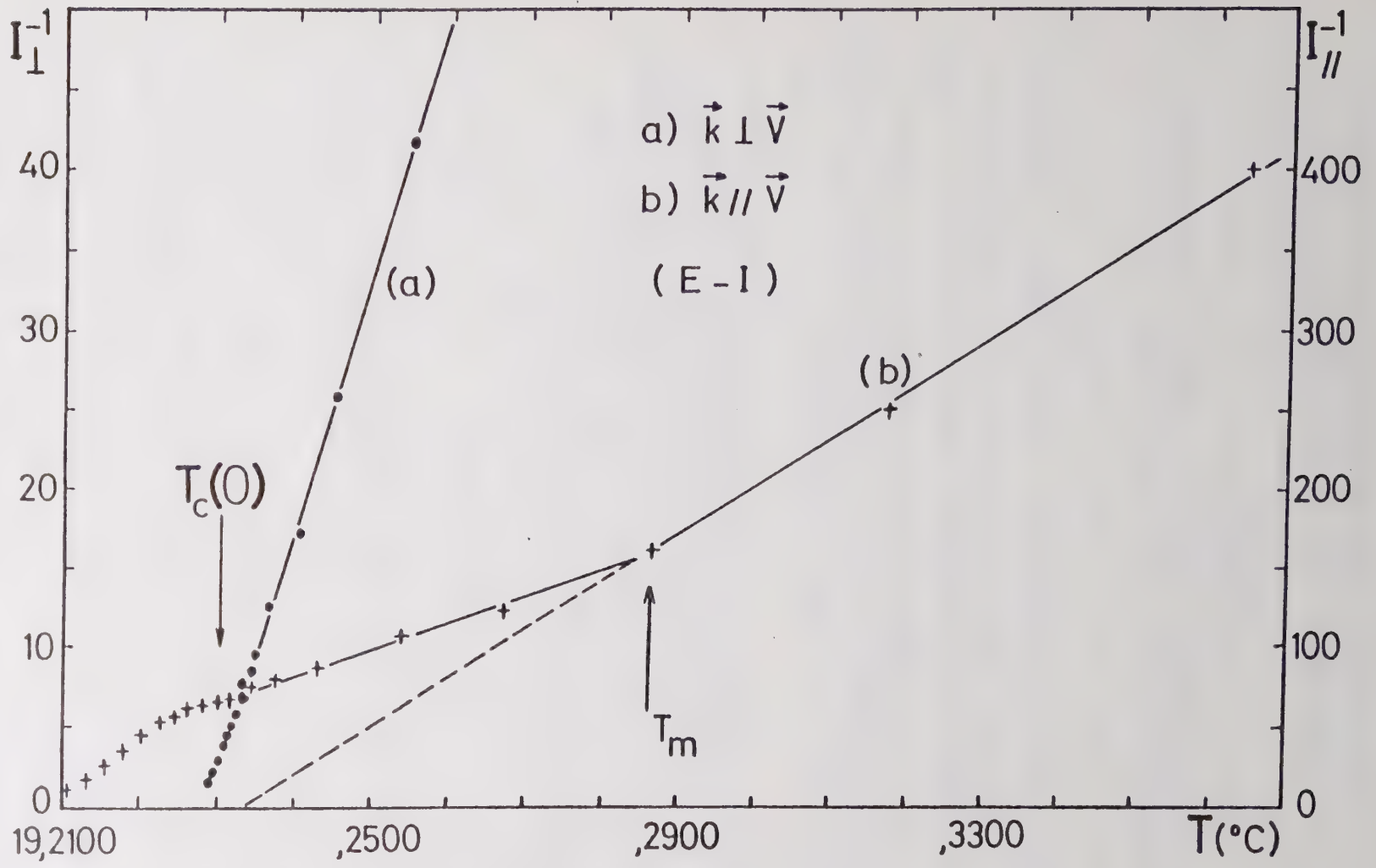


Figure VI-14 : *Variation de $I^{-1}(k_{\perp})$ et $I^{-1}(k_{//})$ en fonction de la température en échelle linéaire dans (E-I) avec $S \simeq 1100$ sec^{-1} (voir explication dans le texte).*

systèmes	C-A	N-H	E-I
A_1^{th} en c.g.s.	$1,8 \quad 10^{-4}$	$1,67 \quad 10^{-4}$	$4,32 \quad 10^{-4}$
A_1^{exp} en c.g.s.	$1,8 \pm 0,3 \quad 10^{-4}$	$7,7 \pm 0,9 \, 10^{-5}$	$7,3 \pm 0,5 \quad 10^{-4}$

Table VI-2

Valeurs théoriques (tenant compte des corrections d'amplitude) et expérimentale de A_1 dans les mélanges étudiés.

Considérant les $\Delta T_c(S)$ déduits des courbes d'intensité transmise, l'accord entre les valeurs théorique et expérimentale est excellent pour (C-A) si on tient compte des corrections d'amplitude. Pour (N-H), l'ordre de grandeur de $\Delta T_c(S)$ est compatible avec les prévisions théoriques si ces corrections sont négligées. Par contre pour (E-I), $\Delta T_c(S)_{exp} > \Delta T_c(S)_{th}$ même si les corrections sont prises en considération.

L'allure des courbes $I_t(S) = f(T - T_c)$ des 3 systèmes supporte un $\Delta T_c(S)$ très faible en accord avec les mesures de $I(S,k_\perp)$. En effet, c'est seulement dans ce cas qu'elle est conforme aux prévisions, c'est-à-dire tendre vers une valeur limite différente de zéro lorsque T tend vers $T_c(S)$. Notons toutefois que la valeur limite de $I_t(S)$ n'est atteinte expérimentalement que pour

$$T - T_c \leq \frac{1}{10} \left[T_s(S) - T_c(0) \right]$$

domaine plus restreint que celui prévu (expression IV-28).

VI - B - 4 L'anisotropie :

A part son effet sur la température critique, le cisaillement induit une anisotropie des fluctuations et donc de la fonction de corrélation. Dans une étude par diffusion de la lumière, cet effet doit se manifester par l'anisotropie de l'intensité diffusée par rapport à la direction de l'écoulement $\vec{V}$. Nous définissons par φ l'angle entre $\vec{k}$ et $\vec{V}$: $\varphi = (\vec{k}, \vec{V})$.

Dans (C-A) nous avons mesuré $I(S,\varphi)$ pour 2 valeurs de $|\vec{k}|$ correspondant à $\theta = 10°$ et $2°$, $T - T_c(0) \simeq 1{,}5\ 10^{-3}$°K et en fonction de S. Le résultat de ces mesures est présenté dans la figure VI-15 où l'intensité réduite $I(S,\varphi)/I(0,\varphi)$ est tracée en fonction de φ. Pour des raisons de symétrie, seule la portion $\frac{\pi}{2} \leq \varphi \leq \pi$ du plan (x,y) est représentée. On constate que

- pour S,φ et $|\vec{k}|$ fixés, $I(S,\varphi)/I(0,\varphi) < 1$; ce qui indique que les fluctuations sont dans leur ensemble réduites par rapport à l'équilibre.

- Pour S et φ fixés, la réduction est d'autant plus forte que $|\vec{k}|$ est petit. Ce sont donc les fluctuations de grande longueur d'onde qui sont les plus affectées.

- La déformation des fluctuations est une fonction croissante de S.

- Les fluctuations sont allongées dans la direction de l'écoulement puisque $I(S,\varphi)$ est maximum pour $\varphi = \pi/2$ et minimum pour $\varphi = 0$. Enfin $I(S,\varphi)$ est une fonction continue de φ.

L'étude systématique de l'anisotropie en fonction de la température n'a pas été faite car elle serait très longue et peu fructueuse. Seuls les cas extrêmes $\varphi = 0$ ($k_{//}$) et $\varphi = \pi/2$ ($k_{\perp}$) ont été examinés. La figure VI-8 montre que pour

- $T > T_s$, l'anisotropie n'est pas visible car très faible

- $T < T_s$, $I(S,k_{//}) < I(S,k_{\perp}) < I(S=0)$ et l'effet croit lorsque T tend vers T_c.

Qualitativement, ces mesures confirment les prévisions des chapitres I et IV. Pour une analyse quantitative, nous avons utilisé l'expression IV-16 écrite sous la forme :

$$\chi_{\vec{k}}^{-1} = X_1 + X_2 (\cos\varphi)^{X_3} \qquad \text{(VI.8)}$$

avec $X_1 = \left(\frac{5\pi\eta}{k_B T_c} S\right)^{(2\nu-1)/3\nu} \xi_o^{-1/\nu} + k^2$; $X_2 = B\, S^{8/15} k$ et $X_3 = \sigma_3$

est un exposant égal à 0,4 selon la théorie. Dans l'équation IV-16, k_x a été remplacé par k.cos φ. Les résultats de l'analyse par la méthode d'affinement statistique ont été publiés dans l'article III.

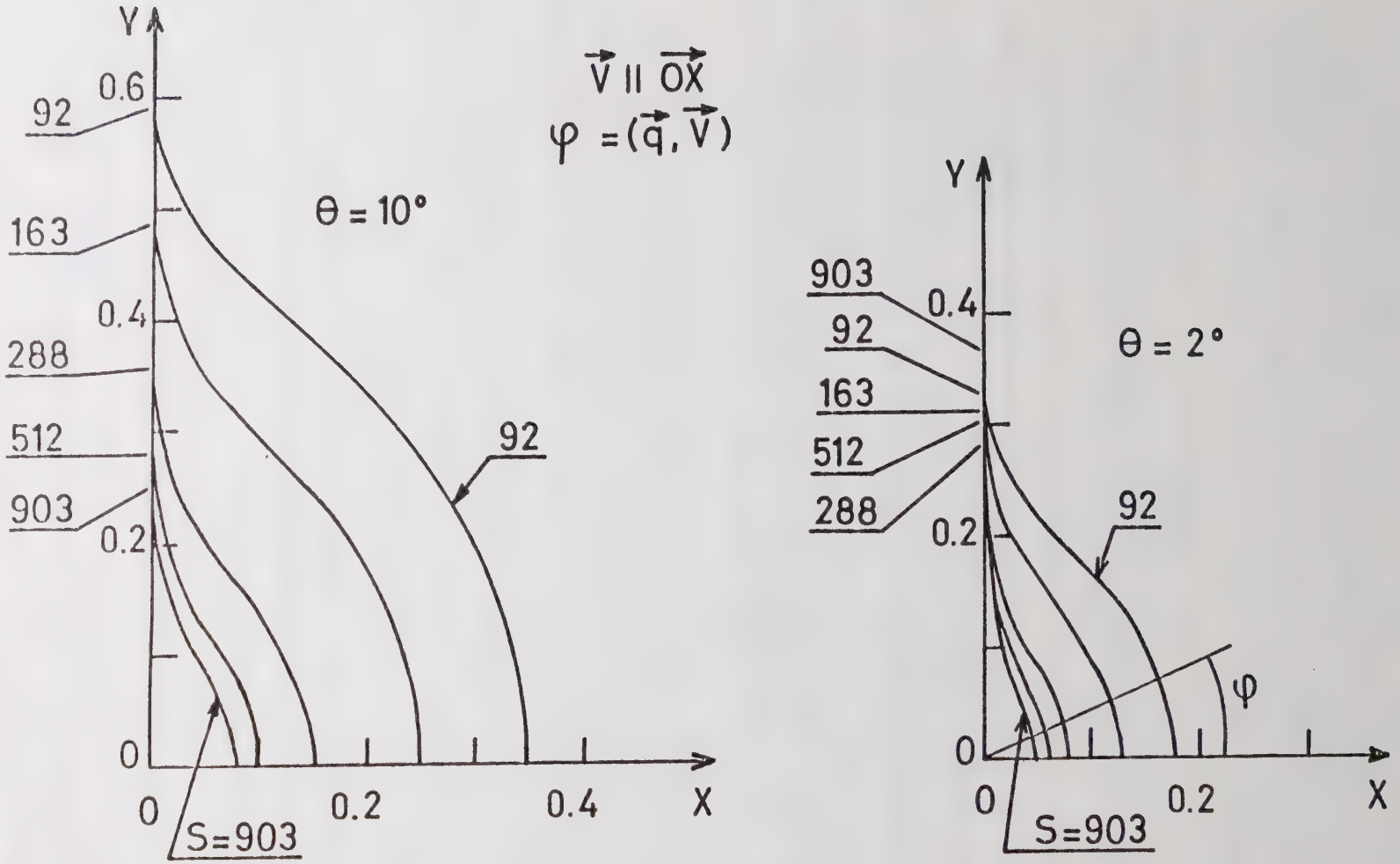


Figure VI-15 : *Variation de l'intensité réduite $I(S,\varphi)/I(0,\varphi)$ en fonction de l'angle φ dans (C-A) pour $S = 903$, 518, 288, 163 et 92 sec^{-1}, 2 valeurs de l'angle de diffusion θ (2° et 10°) et $T - T_c(0) = 1{,}5\ 10^{-3}$ °K.*

Les figures VI 16 a,b et c présentent quelques unes des courbes obtenues. Les valeurs de σ_3 déterminées ne sont en accord avec celle prédite que pour les plus forts gradients.

Onuki et al[45] ont fait un calcul numérique, tenant compte des corrections d'amplitude, de la variation de l'intensité diffusée avec φ. Ils trouvent un très bon accord avec nos résultats expérimentaux lorsque $S \gtrsim 100\ sec^{-1}$. Par contre pour $S < 100\ sec^{-1}$, les intensités théoriques sont plus faibles que celles mesurées. Ce désaccord est alors expliqué par le fait que le passage du régime à fort cisaillement à celui à faible cisaillement se fait très lentement.

Dans ce paragraphe, nous avons examiné les effets d'ensemble du gradient de vitesse sur les fluctuations critiques. Nous allons maintenant entreprendre une analyse plus fine du comportement de l'intensité diffusée et donc de la susceptibilité. Cette analyse concerne les variations en fonction de T, de $\vec{k}$ et de S.

VI - B - 5 Comportement en champ moyen

La méthode d'obtention de l'intensité diffusée sous gradient a été exposée en détail dans le paragraphe VI-B-1. Les figures VI-5 et 17 pour

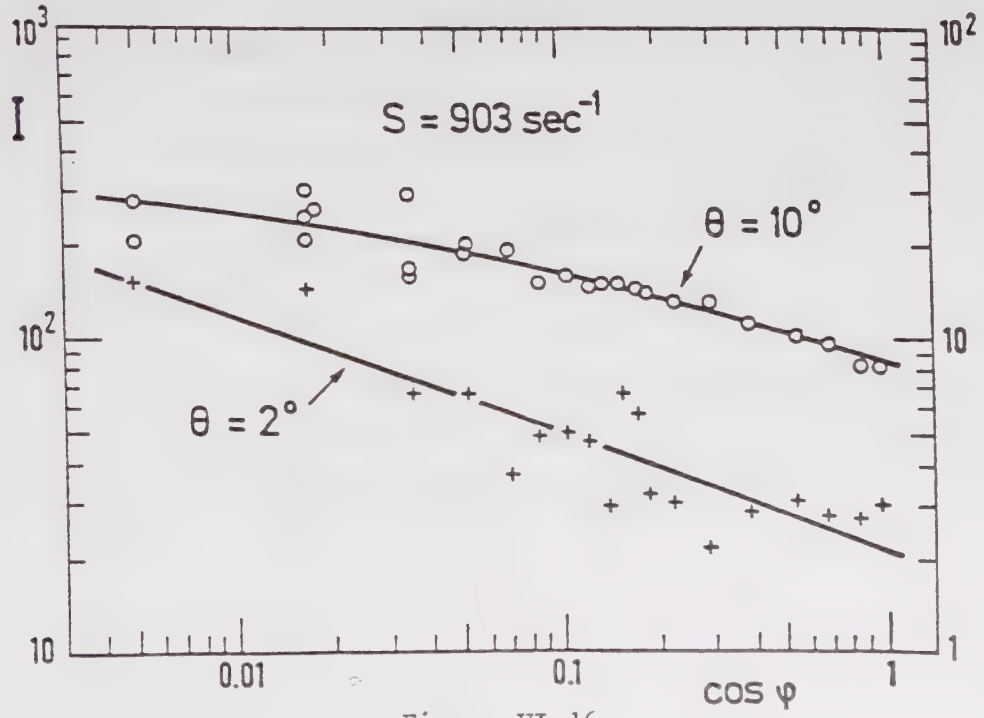


Figure VI-16a

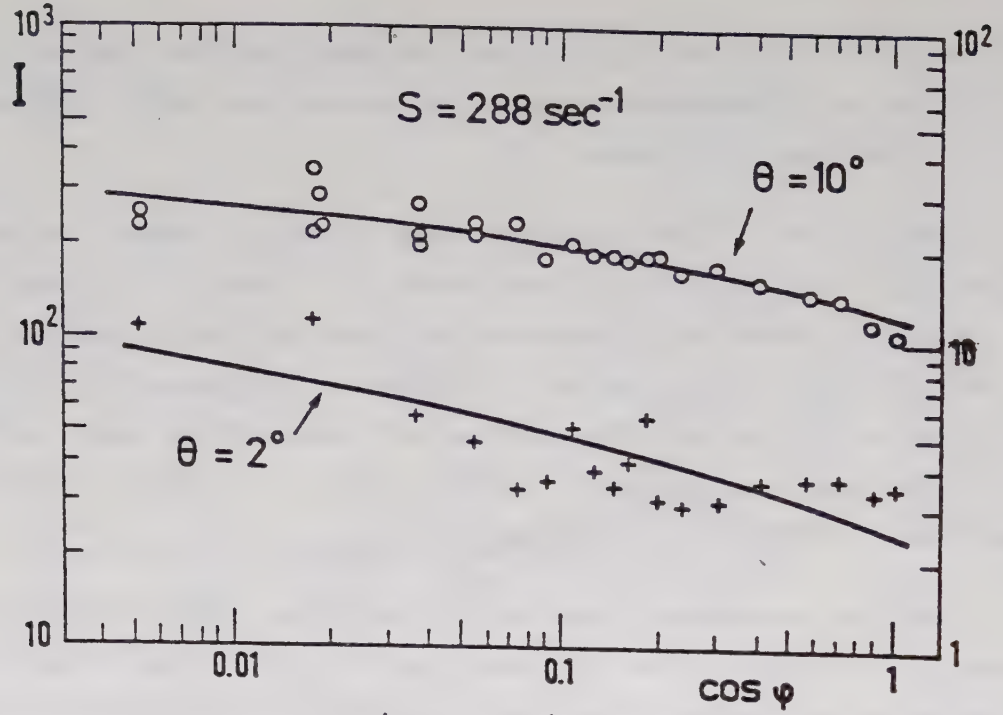


Figure VI-16b

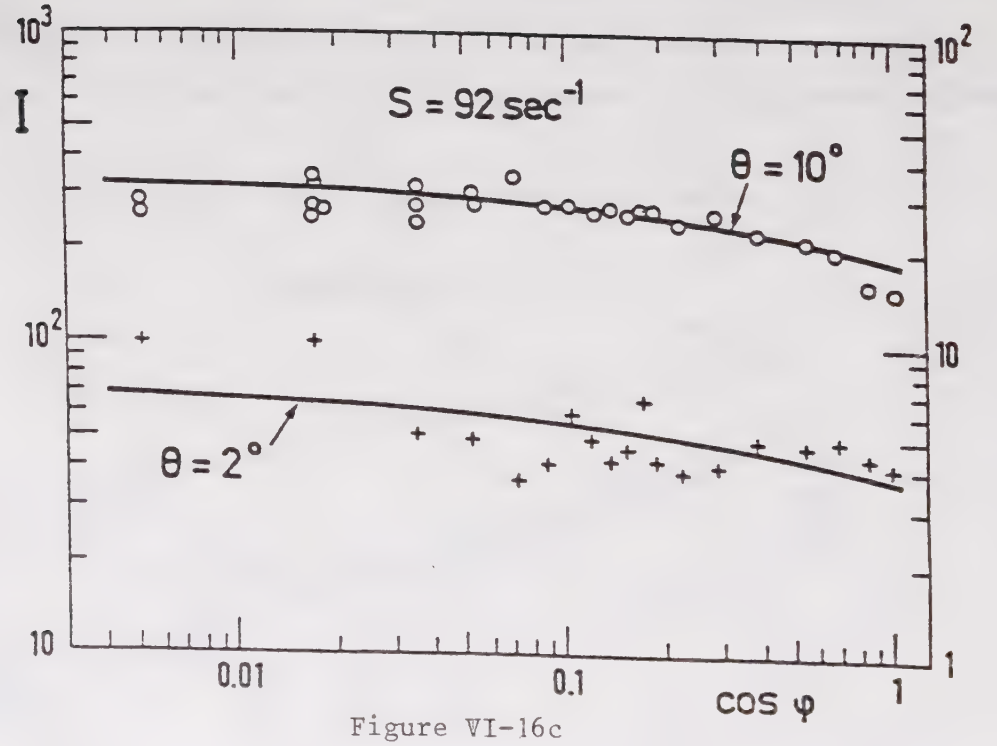


Figure VI-16c

Figure VI-16 : *Variation de I avec cos φ pour $T - T_c(0) = 1,5\ 10^{-3}$ °K, 2 angles θ (10° et 2°) et S = 903 sec^{-1} (16a) ; 288 sec^{-1} (16b) et 92 sec^{-1} (16c). Les courbes correspondent aux prévisions théoriques.*

(C-A) et VI-8 pour (N-H) où I(S) et I(0) sont tracés en fonction de $T - T_c(0)$ montrent les résultats bruts obtenus pour $k_{//}$ et $k_{\perp}$.

O.K[4,45] ont montré que dans le domaine de température et de gradient de vitesse où

- $S\tau < 1$, la susceptibilité a un comportement "normal"

$$\chi^{-1}_{\vec{k}\to 0} \propto \left[T - T_c(S) \right]^{\gamma} \quad \text{avec} \quad \gamma = 1,24$$

- $S\tau > 1$, la susceptibilité est décrite par une théorie de champ moyen. Dans ce cas, l'intensité diffusée peut s'écrire :

$$I^{-1}_{\vec{k}} = a\,A \left[\frac{T - T_c(S)}{T_c} \right]^{\gamma'} + b\,B\,S^{8/15} k_x^{2/5} + k^2 \qquad \text{(VI.9)}$$

avec

$$A = \left(\frac{5\pi\eta}{k_B T_c} \right)^{(2\nu-1)/3\nu} S^{(2\nu-1)/3\nu}\, \xi_0^{-1/\nu} \quad ; \quad B = \left(\frac{5\pi\eta}{k_B T_c} \right)^{8/15}$$

$a = 1$ et $b = 0,97$ lorsque les corrections d'amplitude sont négligées, sinon $a \simeq 0,6$ et $b \simeq 0,76$. k_x est la projection de $\vec{k}$ sur la direction de $\vec{V}$.

Le second terme de VI-9 (le terme d'anisotropie) n'est pas négligeable même si $|\vec{k}|$ est faible. Ce terme a pour effet d'empêcher la susceptibilité et donc l'intensité diffusée de diverger dès que $k_x \neq 0$. Dans ce cas, I croit lentement et atteint une valeur limite lorsque $T \to T_c(S)$. En conséquence, le comportement en champ moyen ne peut être clairement visible que dans un domaine restreint de température défini par :

$$T_c(0)\, \xi_0^{1/\nu}\, k_c^{1/\nu - 0,4}\, |k_x|^{0,4} \lesssim T - T_c(S) \lesssim T_s(S) - T_c(0) \qquad \text{(VI.10)}$$

Pour expérimentalement mettre en évidence l'exposant γ', il est donc plus indiqué de se placer dans les conditions où ce terme d'anisotropie est nul, c'est-à-dire à $\vec{k} \perp \vec{V}$.

a) $\underline{\vec{k} \perp \vec{V}}$:

Trois méthodes ont été utilisées pour l'analyse des mesures. D'abord nous considérons la courbe $I(S)^{-1}$ en fonction de la température

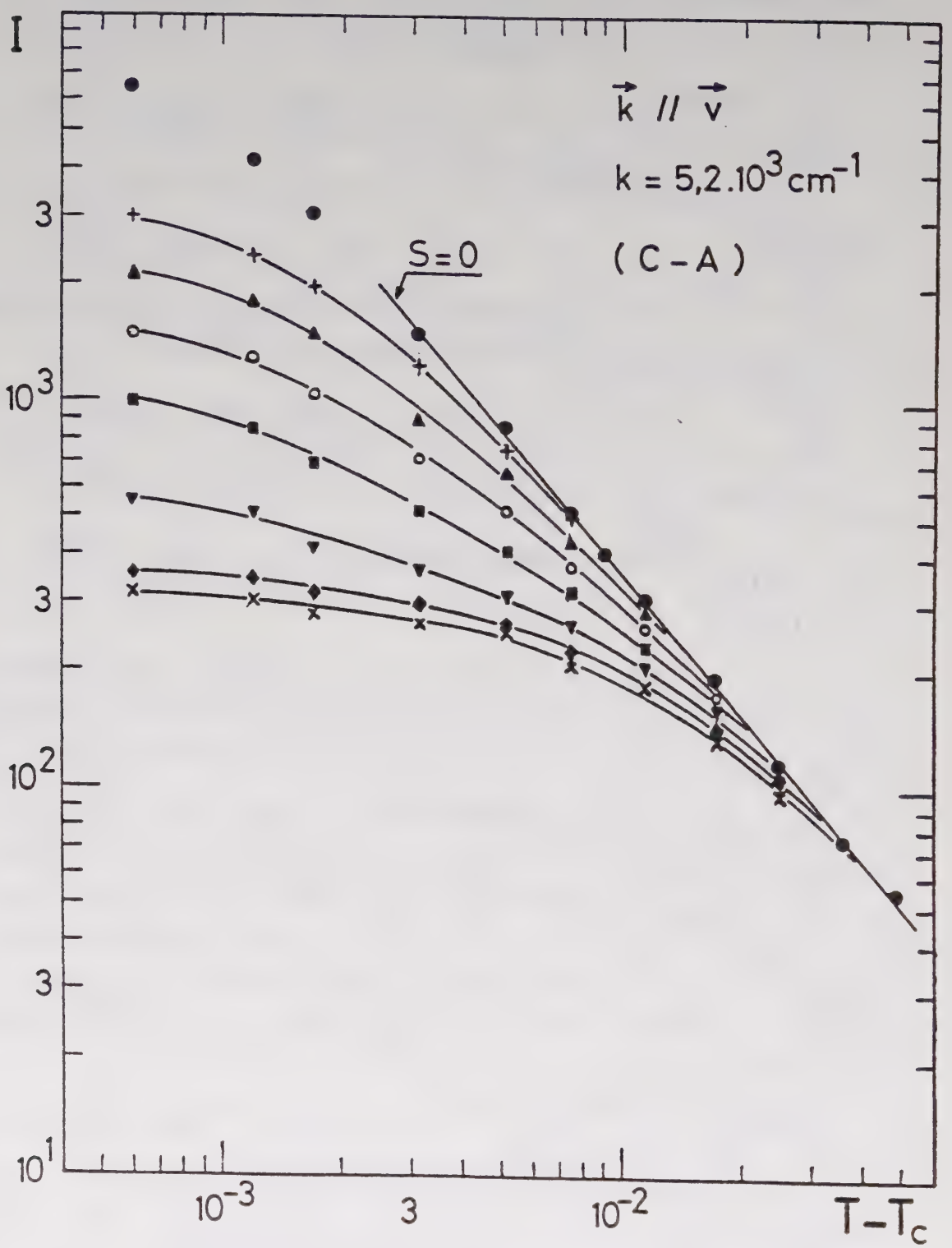


Figure VI-17 : *Variation de I(s) en fonction de $T-T_c(0)$ dans (C-A) pour $k_{//}$ et S = 903 (×) ; 518 (♦) ; 288 (▼) ; 163 (■) , 92 (○) ; 52 (▲) ; 29 (+) et zéro (●) sec^{-1}.*

T en échelle linéaire. La figure VI-14 montre clairement que pour T inférieur à T_s, $I^{-1}(S)$ est bien proportionnel à T ; donc que $\gamma' \simeq 1$. La petite courbure vers $T_c(0)$ est certainement dûe au terme k^2 qui n'est pas strictement nul.

Ensuite, nous traçons I(S) en fonction $T - T_c(0)$ et de $T - T_c(S)$ en échelle log-log (voir figures VI-18 et 19 correspondant à 2 valeurs de $|\vec{k}|$ pour (E-I)). Ces courbes montrent que

- pour $T < T_s(S)$, $I(S) \propto [T-T_c(0)]^{-\gamma'}$ avec $\gamma' \simeq 1$ à l'effet du terme k^2 près

- le $\Delta T_c(S)$ calculé et mesuré à partir des courbes de transmission est incompatible avec cet exposant de champ moyen. En effet lorsque ce $\Delta T_c(S)$ est pris en compte, l'intensité diffusée diverge à environ $1,5\ 10^{-2}$°K de $T_c(S)$. En outre, l'exposant décrivant cette divergence est très grand (de l'ordre de 10).

- Le $\Delta T_c(S)$ maximum compatible avec $\gamma' = 1$ est de l'ordre de 2.10^{-3}°K (si l'effet du terme k^2 est négligé), valeur qui est dix fois plus faible que celle prévue par la théorie.

Enfin, la méthode d'affinement statistique a été utilisée. Pour cette analyse, l'expression VI-9 a été écrite sous la forme :

$$I^{-1} = X_1 \left(T - T_c(0) - X_2 \right)^{X_3} + X_4 \qquad \text{(VI.11)}$$

où les X_i sont des paramètres ajustables. X_2 représente le décalage de la température critique $\Delta T_c(S)$ et $X_3 = \gamma'$. La table VI-3 montre les résultats correspondant à $k = 6,66\ 10^3 cm^{-1}$ pour (E-I).

Détermination de	$\Delta T_c(S) \times 10^3$	γ'	X_1/X_4
Tous les X_i libres	$2,19 \pm 0,17$	$0,954 \pm 0,022$	$2.4\ 10^{15}$
$X_3 = 1$ imposé	$2,46 \pm 0,18$	1	$1,43\ 10^{14}$

Table VI-3

Détermination de $\Delta T_c(S)$ et de γ' par ajustement des mesures d'intensité diffusée pour $k_\perp$ dans (E-I) à l'expression VI-11.

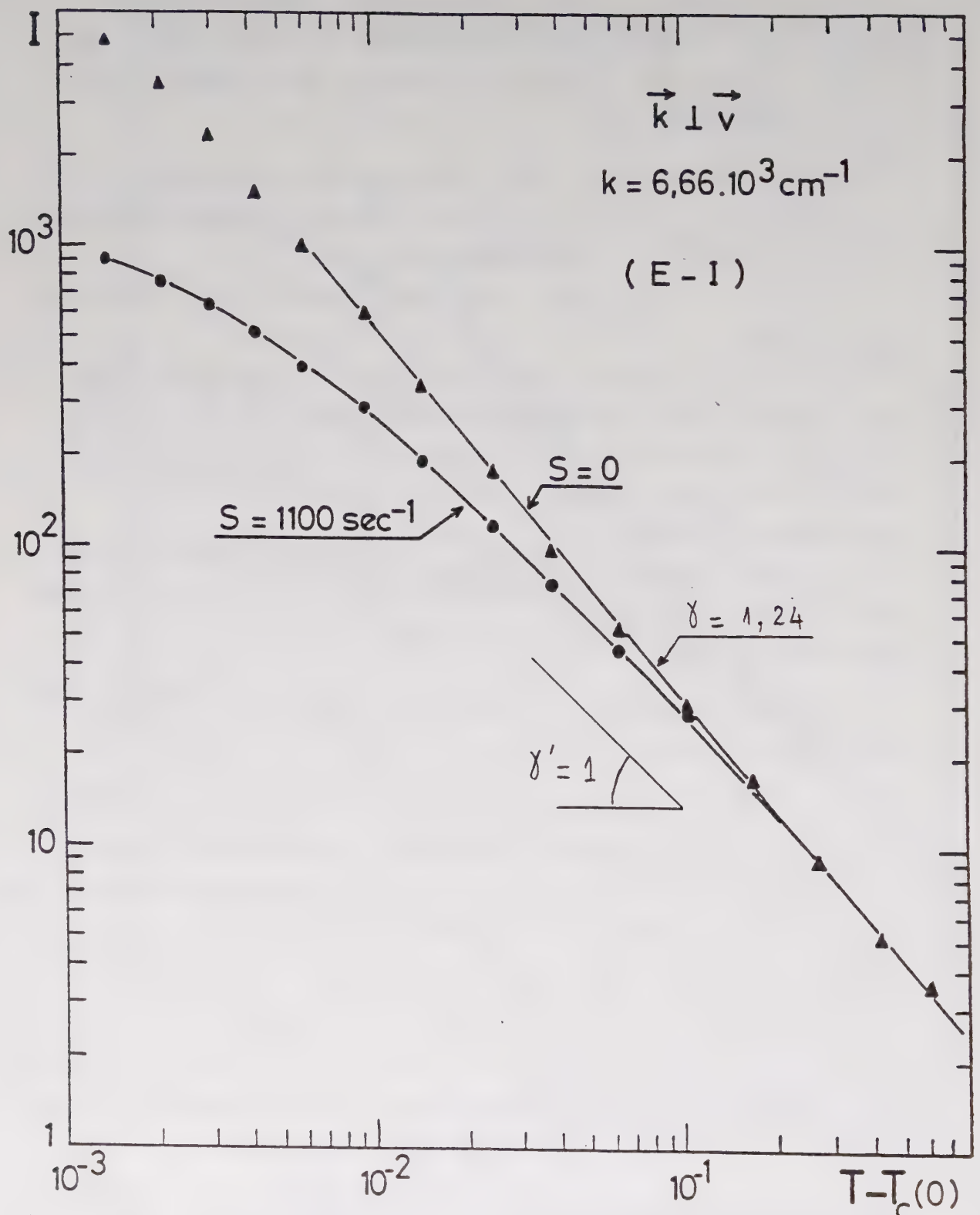


Figure VI-18 : *Variation de I(S) et I(0) en fonction de $T - T_c(0)$ avec $k_\perp$ dans (E-I).*

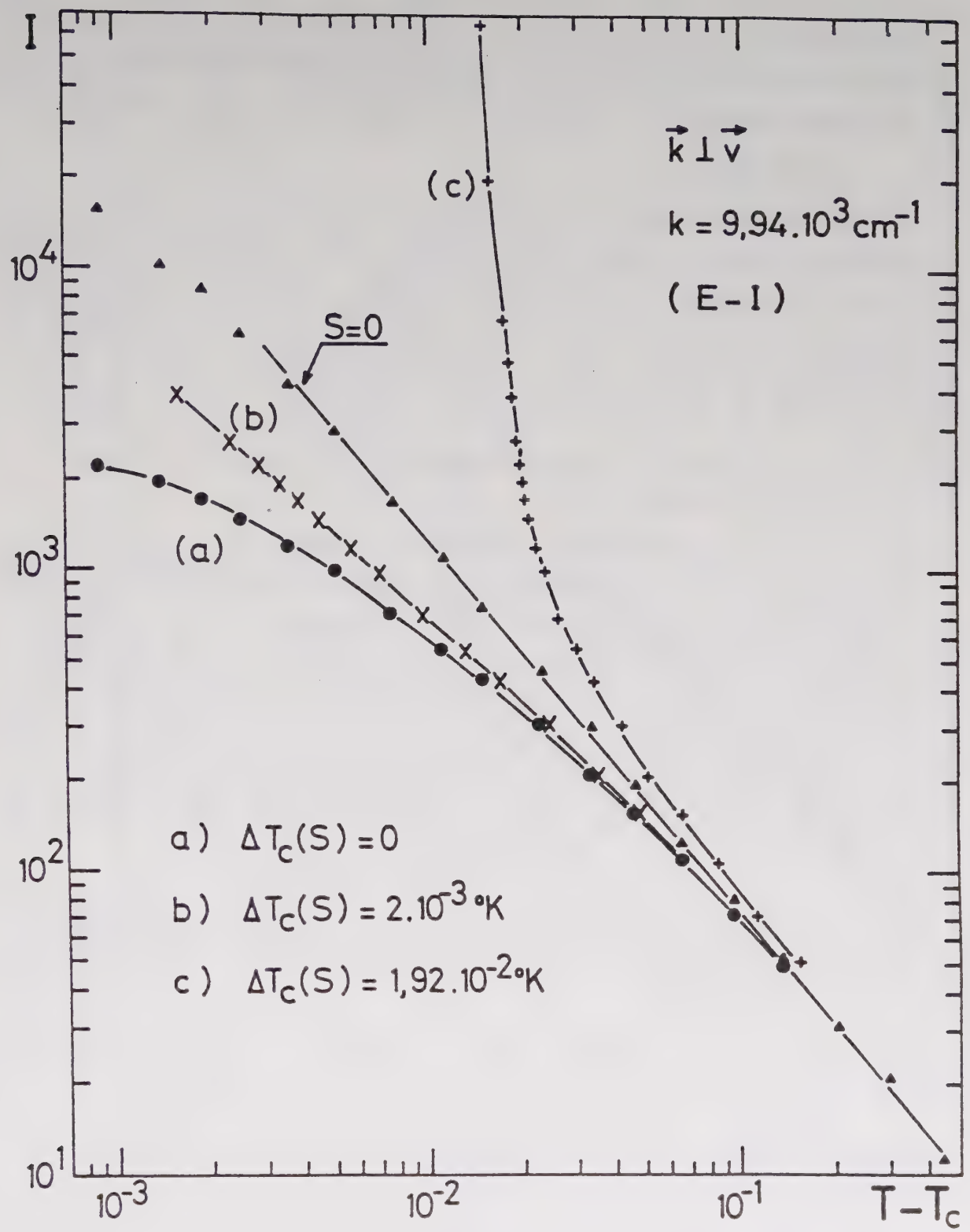


Figure VI-19 : *Variation de I(S) et I(0) en fonction de $T - T_c(S)$, les valeurs de $\Delta T_c(S)$ sont portées dans la figure. $S = 1100\ sec^{-1}$.*

La précision sur X_1/X_4 n'a pas été donnée parce que le paramètre X_4 est indéterminée; de toutes façons il est très faible (de l'ordre de 10^{-14}). Ces résultats confirment que la susceptibilité est décrite par une théorie de champ moyen et que le décalage de température critique est faible.

b) $\vec{k} \parallel \vec{V}$

Pour (E-I) nous considérons la variation de I(S) avec la température en échelle linéaire (fig. VI-14) et en échelle log-log (fig VI-20 et 21). La figure VI-14 montre qu'il existe 2 domaines de température $T < T_m$ et $T > T_m$ où $I^{-1}(S)$ varie linéairement avec T. D'autre part, T_m est tel que $T_m - T_c(0)$ calculé (limite inférieure de l'inégalité VI-10 $\simeq 4.10^{-2}$°K) et déterminé ($\simeq 5.10^{-2}$°K) sont du même ordre de grandeur.

- $T < T_m$. Que T_c soit pris égal à $T_c(0)$ ou à $T_c(S)$, I(S) est incompatible avec $(T-T_c)^{-1}$.

- $T > T_m$. On constate, en échelle linéaire que le prolongement de la droite $I^{-1}(S) = f(T)$ intercepte l'axe T à une température voisine de $T_c(0)$. En échelle log-log, c'est seulement dans le cas $\Delta T_c(S) \simeq 0$ (ou faible) que la variation de I(S) en fonction de T est compatible avec l'exposant $\gamma' = 1$. Si $\Delta T_c(S)$ est pris égal à sa valeur théorique, I(S) présente un point d'inflexion pour $T - T_c(S) \simeq 1{,}5\ 10^{-2}$°K. En fait, son comportement reflète celui de l'intensité transmise (courbe c de la figure VI-12) car I_{eff} ne varie pratiquement pas dans ce domaine de température.

En ce qui concerne (C-A), les mesures ont été analysées par la méthode d'affinement statistique et l'expression de l'intensité VI-9 écrite sous la forme :

$$I^{-1} = X_1 \left[T - T_c(S) \right]^{X_2} S^{X_3} + X_4 S^{X_5} + X_6 \qquad \text{(VI.12)}$$

où les X_i sont des paramètres ajustables. Théoriquement $X_2 = \gamma' = 1$; $X_3 = \sigma_4 = \frac{2\nu-1}{3\nu} = 0{,}14$ et $X_5 = \sigma_2 = 0{,}533$. Les conclusions de cette analyse lorsque le $\Delta T_c(S)$ déduit des courbes de transmission est pris en compte sont données dans l'article III. Notons que γ' est compris entre 0,984 et 1,3. Les figures VI-22 et 23 récapitulent ces résultats. On constate, principalement dans la figure VI-22, que le domaine de température où le comportement en champ moyen est visible est plus étendu que prévu (expression VI-10).

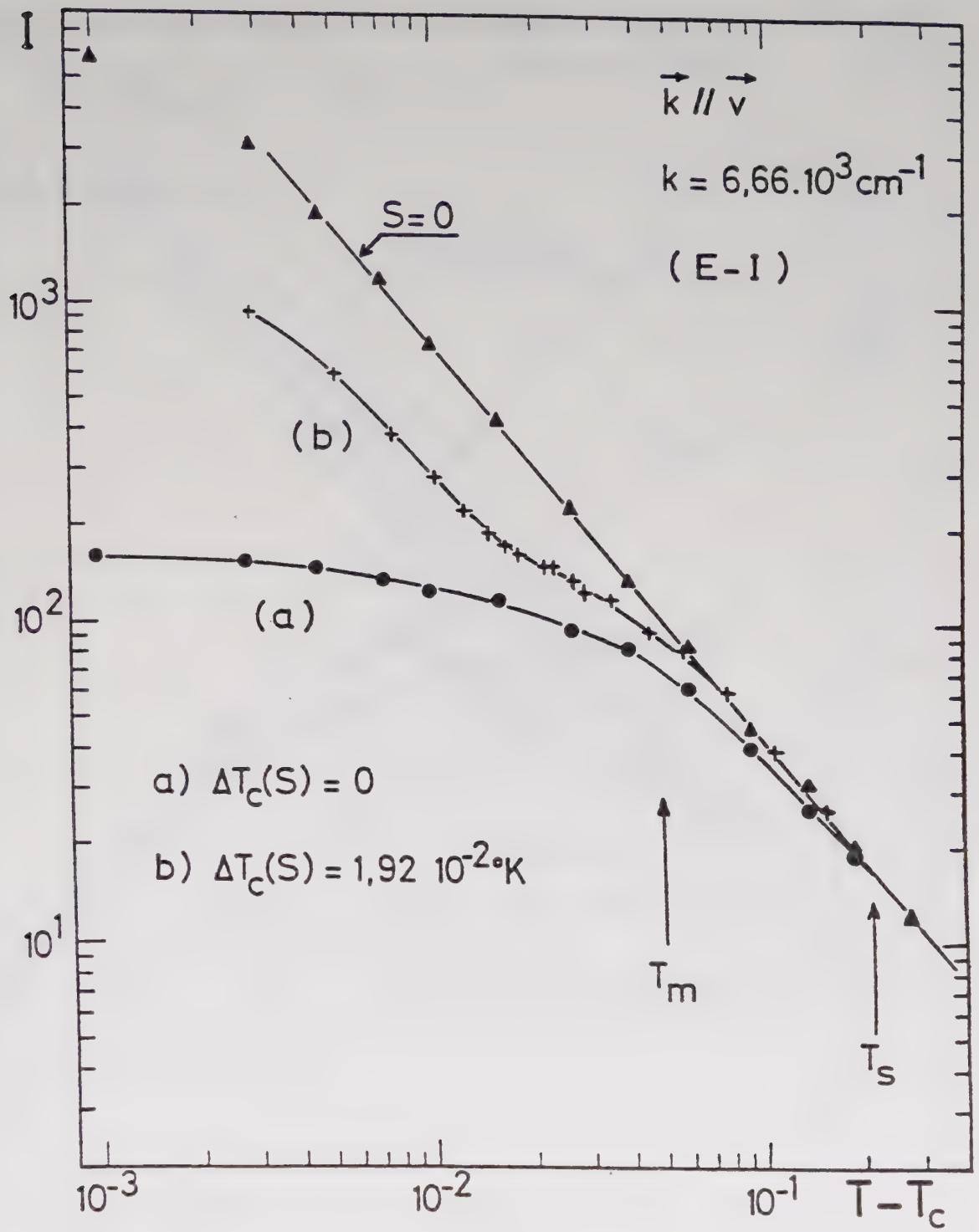


Figure VI-20 : *Variation de I(S) et I(0) en fonction de $T - T_c(S)$. Les valeurs de $\Delta T_c(S)$ sont portées dans la figure. $S = 1100\ sec^{-1}$.*

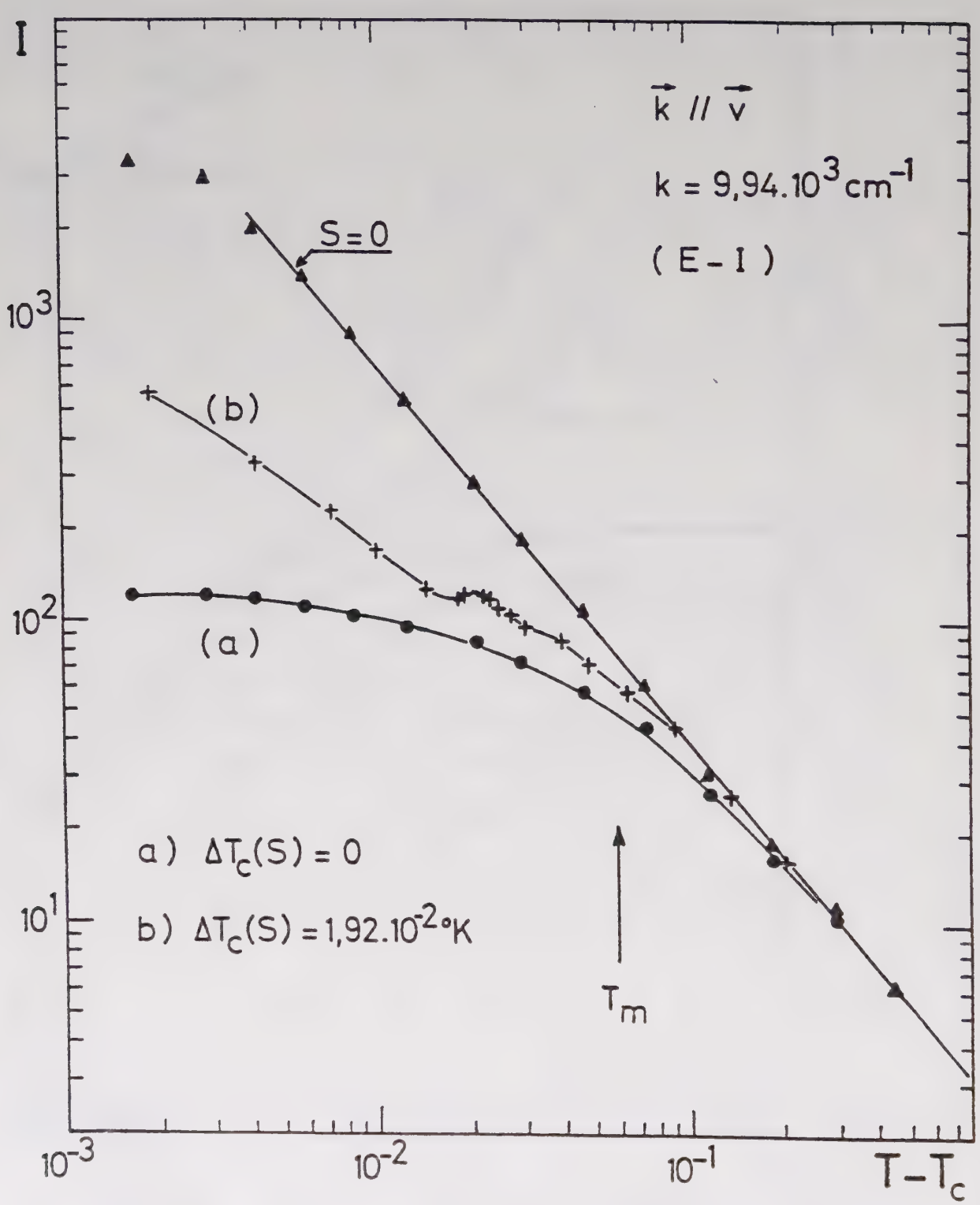


Figure VI-21 : *Variation de I(S) et I(0) en fonction de $T-T_c(S)$. Les valeurs de $\Delta T_c(S)$ sont indiquées dans la figure. $S = 1100\ sec^{-1}$.*

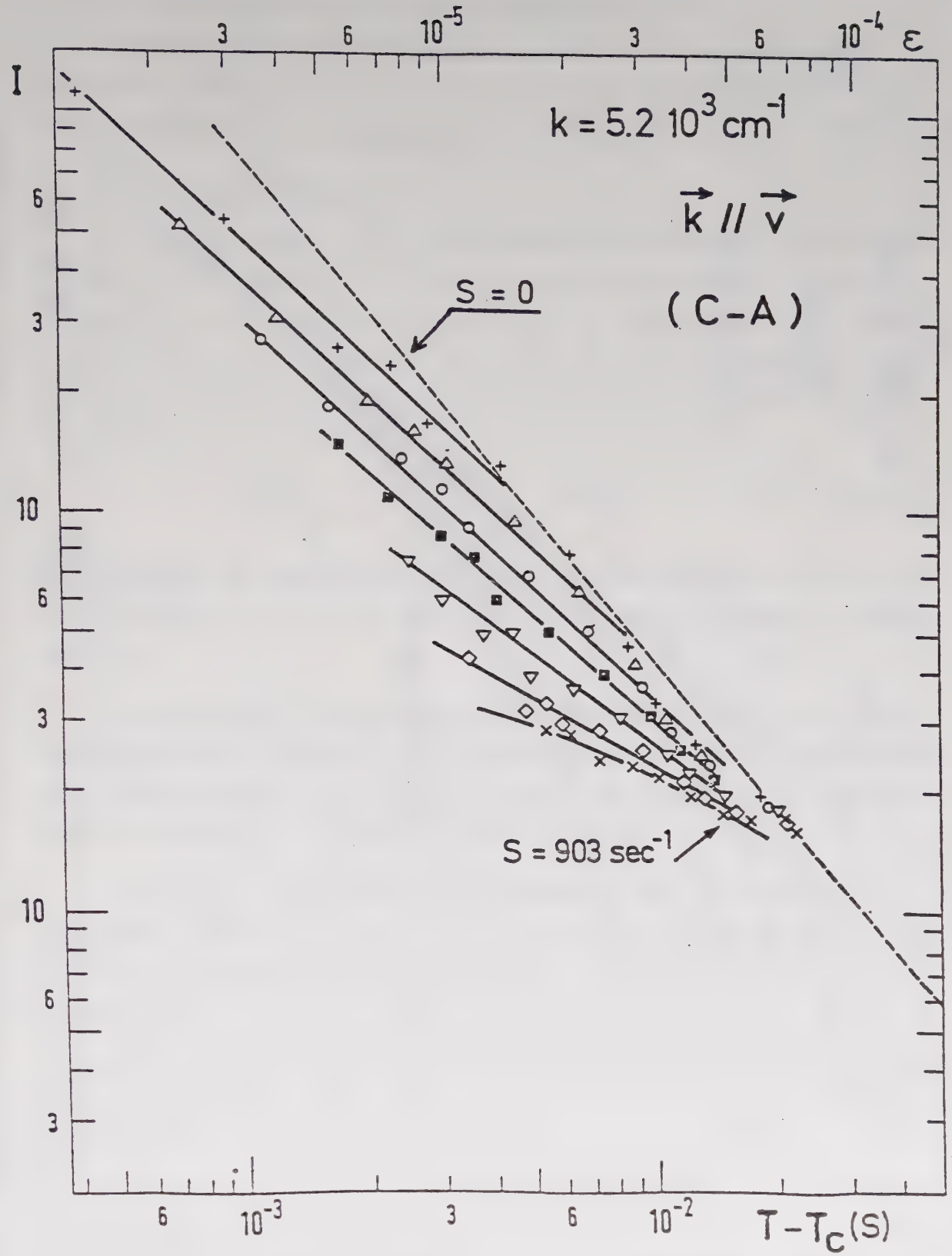


Figure VI-22 : *Variation de I(S) et I(0) en fonction de $T - T_c(S)$ avec $k_{//}$ et pour S = 903 (×) ; 518 (◇) ; 288 (▽) ; 163 (■) 92 (○) ; 52 (△); 29 (+) et zéro sec^{-1} dans (C-A).*

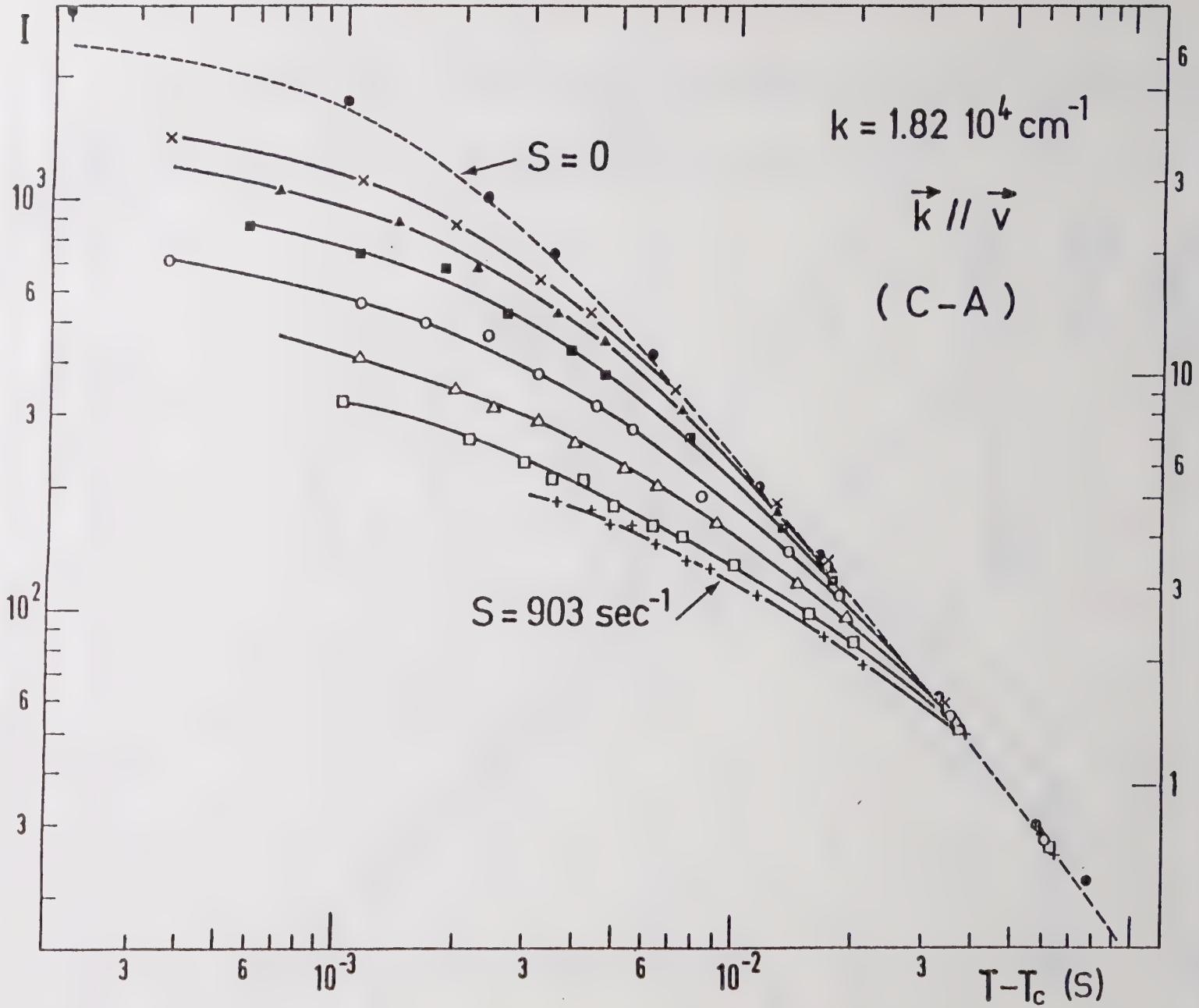


Figure VI-23 : *Variation de I(S) et I(0) en fonction de $T-T_c(S)$ avec $k_{//}$ et pour les mêmes valeurs de S que dans la figure VI-22.*

VI - B - 6 Variation de la susceptibilité avec $\vec{k}$ et S

L'investigation de la dépendance en k de l'intensité a été entreprise pour les mélanges (E-I) et (C-A) et sa variation en fonction de S dans (C-A).

a) Variation avec $\vec{k}$

Pour cette étude, il a été nécessaire de déterminer les courbes I(S) et I(0) en fonction de T pour différentes valeurs de k afin de soustraire les intensités parasites I_r et I_p. Les courbes $(I(S)/I(0))_{exp}$ en fonction de T (voir figures VI-24 a et b) pour chaque valeur de k ont été ensuite déduites. $I(S)_{exp}$ est enfin calculé en supposant que I(0) est donnée par l'expression théorique VI-1. Ainsi

$$I(S)_{exp} = \left.\frac{I(S)}{I(0)}\right|_{exp} \times I(0)_{th} \qquad (VI.13)$$

Cette méthode de détermination de $I(S)_{exp}$ a été nécessaire parce qu'il est très difficile de faire des mesures d'intensité diffusée en valeur absolue.

Les résultats obtenus pour $k_\perp$ indiquent que l'effet du vecteur de diffusion est analogue à celui qu'on trouve pour le système à l'équilibre (voir figures VI-8, 18 et 19). Il se manifeste par le terme en k^2 dans la courbe I(S) = f(T) quelle que soit la valeur de k.

Pour $k_{//}$, on constate une variation de I(S) en fonction de k différente lorsque $k < k_c$ et $S\tau > 1$, traduisant l'effet du terme d'anisotropie. Cette variation est représentée dans les figures VI-25 a et b correspondant à plusieurs valeurs de S, $T - T_c(0) = 9,2$ mK et 3,7 mK pour (C-A). Les mesures pour $T - T_c(0) = 3,7$ mK ont été analysées par la méthode d'affinement statistique dans l'article III. L'intensité diffusée était alors écrite sous la forme :

$$I_k^{-1} = X_1 + X_2 k^{X_3} + X_4 k^2 \qquad (VI.14)$$

les X_i étant ajustables, $X_3 = \sigma_3 = 0,4$ selon la théorie. La valeur moyenne des X_3 obtenus (abstraction faite de celle correspondant à S = 29 sec^{-1} qui était indéterminée) est égale à 0,56 ± 0,21.

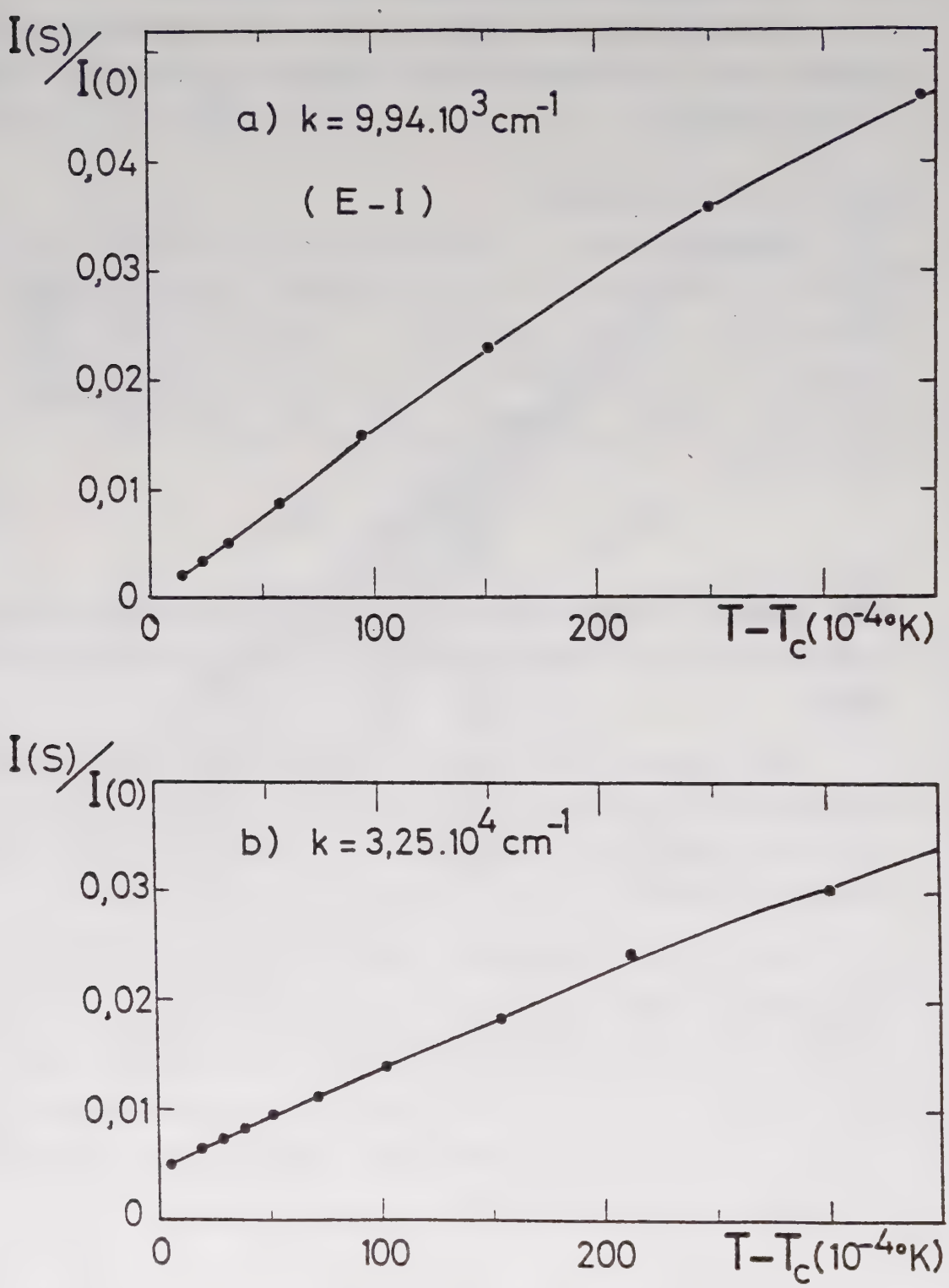


Figure VI-24 : *Variation de I(S)/I(0) en fonction de $T - T_c(0)$ en échelle linéaire avec $k_{//}$ dans (E-I).*

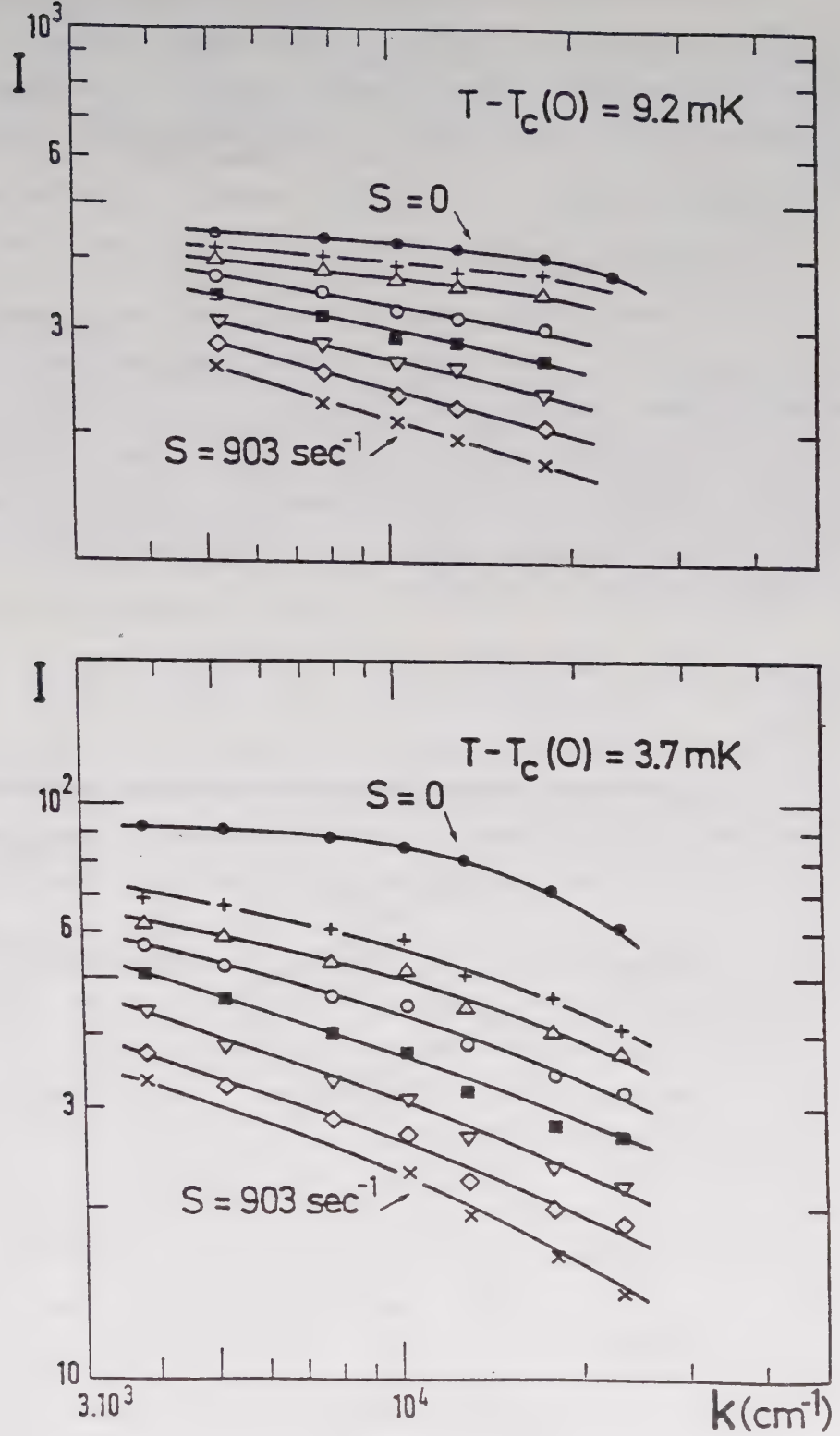


Figure VI-25 : *Variation de I(S) en fonction k ($\vec{k}$ // $\vec{V}$) dans (C-A) pour les mêmes valeurs de S que dans la figure VI-22.*

La figure VI-26 montre I(S) = f(k) de (E-I) pour $T - T_c(0) = 3.10^{-3}$°K et 10^{-2}°K. La pente des 2 droites, pratiquement la même, est égale à 0,55 ± 0,05. Les valeurs de σ_3 trouvées pour les 2 mélanges sont donc consistentes entre elles et sont en accord raisonnable avec celle (0,4) prédite.

b) Variation avec S

Cette étude a été entreprise dans (C-A) pour 2 valeurs $k_1 = 5,2\ 10^3 cm^{-1}$ et $k_2 = 1,82\ 10^4 cm^{-1}$. Les mesures ont été analysées par affinement statistique dans l'article III. I(S) avait la forme VI-12. L'exposant $X_3 = \sigma_4$, en accord avec la théorie ($\sigma_4 = 0,14$), est compris entre 0,14 et 0,23. La valeur de $X_5 = \sigma_2$, l'exposant de S dans le terme d'anisotropie, est compris entre 0,84 et 1,38 et est par conséquent supérieure à la valeur prédite ($\sigma_2 = 0,533$).

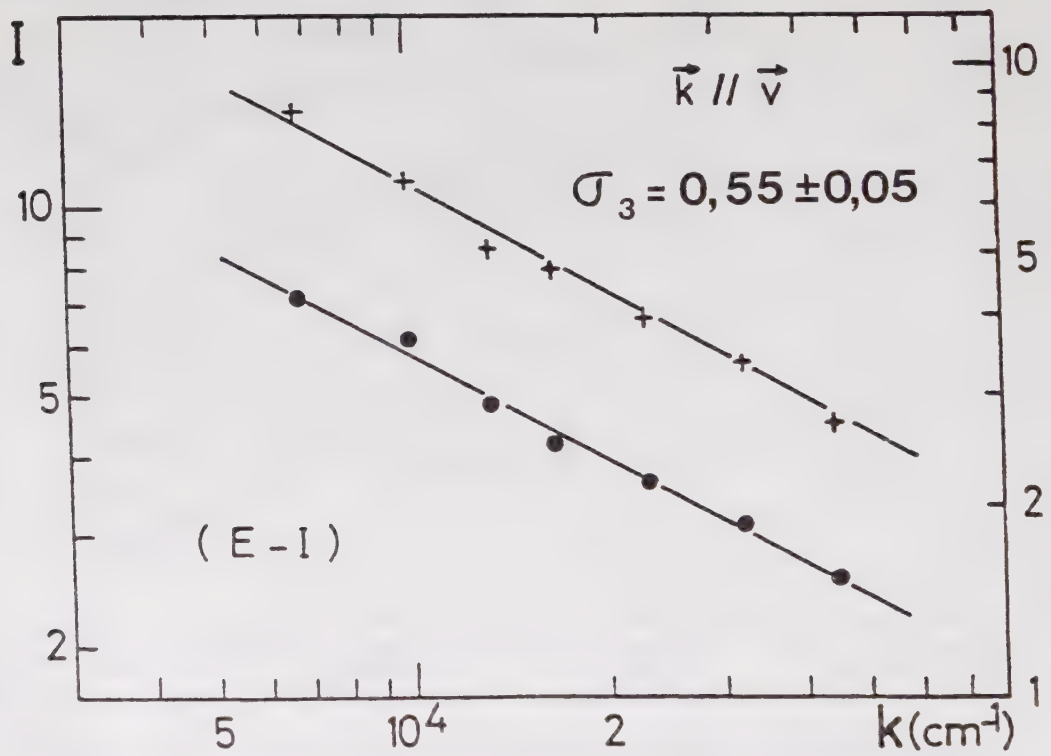


Figure VI-26 : *Variation de I(S) en fonction de k avec* $\vec{k} // \vec{V}$ *pour* $T - T_c(0) = 3.10^{-3}$°K (+) *et* $T - T_c(0) = 10^{-2}$K (•) *dans (E-I).*

VI - B - 7 Dimensionalité critique supérieure

Se basant sur la valeur de l'exposant σ_3 (= 0,4) de k_x dans le terme d'anisotropie de l'expression IV-16, (O.K) ont montré que la dimensionalité critique supérieure d_c passe de 4 à 12/5 = 2,4[4,57]. Nous avons effectué un calcul analogue avec σ_3 = 0,6 (valeur maximale déterminée) et trouvons que d_c est au plus égal à 2,6.

VI - B - 8 Conclusion

La technique de diffusion de la lumière a permis d'étudier les propriétés critiques des mélanges binaires soumis à un gradient de vitesse. Les résultats concernant la température de transition et le comportement de la susceptibilité χ en fonction des différents paramètres sont en bon accord avec les prévisions théoriques. Dans le domaine de fort cisaillement, χ s'écrit :

$$\chi^{-1}_{\vec{k}} = A\left(T-T_c\right)^{\gamma'} S^{\sigma_4} + B\, S^{\sigma_2} k_x^{\sigma_3} + k^2 \qquad (VI.15)$$

k_x étant la projection du vecteur de diffusion sur la direction $\vec{O}x$ de la vitesse de l'écoulement. Les exposants γ', σ_3, σ_4 et σ_2 ont été déterminés expérimentalement et sont à l'exception de σ_2 en bon accord avec les prévisions théoriques (voir table VI-4).

Quant à la température critique $T_c(S)$ du système sous cisaillement, il subsiste un désaccord entre les prévisions et nos mesures. Théoriquement, S induit un abaissement de la température critique $\Delta T_c(S) = T_c(0) - T_c(S) = A_1 S^{\sigma_1}$ avec $\sigma_1 = \frac{1}{3\nu} = 0{,}53$. Par des mesures d'intensité diffusée avec $k_\perp$, $I(k_\perp)$, nous avons montré que $\Delta T_c(S)$ est pratiquement nul, en tous cas faible.

Concernant $I(k_{//})$, le terme d'anisotropie empêche χ^{-1} (ou I^{-1}) de s'annuler et donc χ (ou I) de diverger au point critique. Si ce terme est incorporé dans le premier terme de VI-15, définissant ainsi $\Delta T_c(S) \propto S^{\sigma_2}$ avec $\sigma_2 = \frac{8}{15} = 0{,}533$, on peut écrire :

$$\chi^{-1} = A'\left[T - T_c(0) - \Delta T_c(S)\right] + k^2 \qquad (VI.16)$$

Ainsi $\Delta T_c(S)$ déterminé dans la figure VI-14 et le fait que le comportement en champ moyen est visible dans un domaine de température plus étendu (voir figure VI-22) peuvent être expliqués.

L'effet du terme d'anisotropie se retrouve évidemment dans la transmission puisque la turbidité τ est l'intégrale des intensités diffusées dans tous les angles solides. Le décalage de température critique $\Delta T_c(S)$ déduit les mesures d'intensité transmise devrait donc s'écrire

$$\Delta T_c(S) \propto S^{\sigma_2} \quad \text{avec} \quad \sigma_2 = \frac{8}{15} \simeq 0,533 \qquad \text{(VI.17)}$$

Pour un mélange soumis à un cisaillement, les mesures de transmission ne peuvent donc être une méthode pour déterminer la température critique. Mais elles constituent un moyen pour étudier la variation avec S du terme d'anisotropie

exposants	γ'	σ_2	σ_3	σ_4
Théorie	1	0,533	0,4	0,14
(C-A)	0,984 - 1,3	0,84 - 1,38	0,56 ± 0,21	0,14-0,23
(E-I)	0,954 ± 0,022	—	0,55 ± 0,05	—
(N-H)	0,975 ± 0,040	—	—	—

Table VI-4

Principaux résultats concernant la susceptibilité de mélanges binaires soumis à un gradient de vitesse.

VI - C DYNAMIQUE DU RETOUR A L'EQUILIBRE

Nous avions indiqué que la raie correspondant aux fluctuations de concentration dans le spectre de la lumière diffusée par un mélange binaire à une largeur Γ_c. Γ_c est dûe aux processus de dissipation par diffusion de masse des fluctuations qui se créent spontanément. Expérimentalement des informations sur Γ_c et donc sur le coefficient de diffusion mutuelle D sont obtenues par l'analyse du spectre de la lumière diffusée. Cette étude nécessite un spectromètre optique à haute résolution[77]. La technique utilisée est celle du battement de photons. Elle consiste à faire battre le champ diffusé avec lui-même (méthode homodyne) ou avec le champ de la lumière incidente du laser

(méthode hétérodyne)[89].

Dans nos expériences, nous avons pû déterminer D et sa variation avec la température par la mesure du temps de retour à l'équilibre du système lorsque le cisaillement est interrompu. Nous étudions donc le processus de dissipation d'une contrainte (cisaillement) appliquée au système et qui est supprimée au temps $t = 0$. Nous montrons que cette dissipation se fait aussi par diffusion de masse.

Des résultats précis n'ont pû être obtenus dans (C-A) car S décroissait continuement de S_{Max} à zéro. Pourtant l'effet était visible puisqu'on avait remarqué que le temps de retour des intensités transmise et diffusée à leurs valeurs avant écoulement augmentait lorsque T tend vers T_c.

Par contre, dans (E-I) et (N-H) où l'écoulement est brusquement interrompu (voir fig. V-4b), les temps de retour à l'équilibre ont pû être mesurés. Le principe de la méthode est d'enregistrer $I_{eff}(t)$ et $I_t(t)$, t étant le temps compté à partir de la fin de l'écoulement. Ensuite $[I_t(t)-I_t(\infty)]$ et $[I'(t)-I'(\infty)] = f(t)$ sont tracés en échelle semi-log (voir fig. VI.27) et les temps caractéristiques τ_k et τ_t déterminés . $I_t(\infty)$ et $I'(\infty)$ sont les intensités correspondant à $t = \infty$ c'est-à-dire lorsque le système est complètement retourné à l'équilibre. En ce qui concerne l'intensité diffusée, les mesures ont été faites pour $k_\perp(\tau_\perp)$ et $k_{//}(\tau_{//})$. On constate que :

- les courbes $I(t) - I(\infty) = f(t)$ suivent une loi exponentielle et on peut écrire

$$I(t) - I(\infty) \propto \exp(-t/\tau) \qquad \text{(VI.18)}$$

- pour T fixé, $\tau_{//} > \tau_t > \tau_\perp$
- le temps caractéristique croit lorsque T tend vers T_c. La variation de $\tau_\perp$ et τ_t avec la température n'a pû être déterminée avec précision. Pour k petit, $\tau_{//}$ peut être décrit par une loi de la forme (voir figure VI-28)

$$\tau_{//} \propto (T - T_c)^{-0,61 \pm 0,05} \qquad \text{(VI.19)}$$

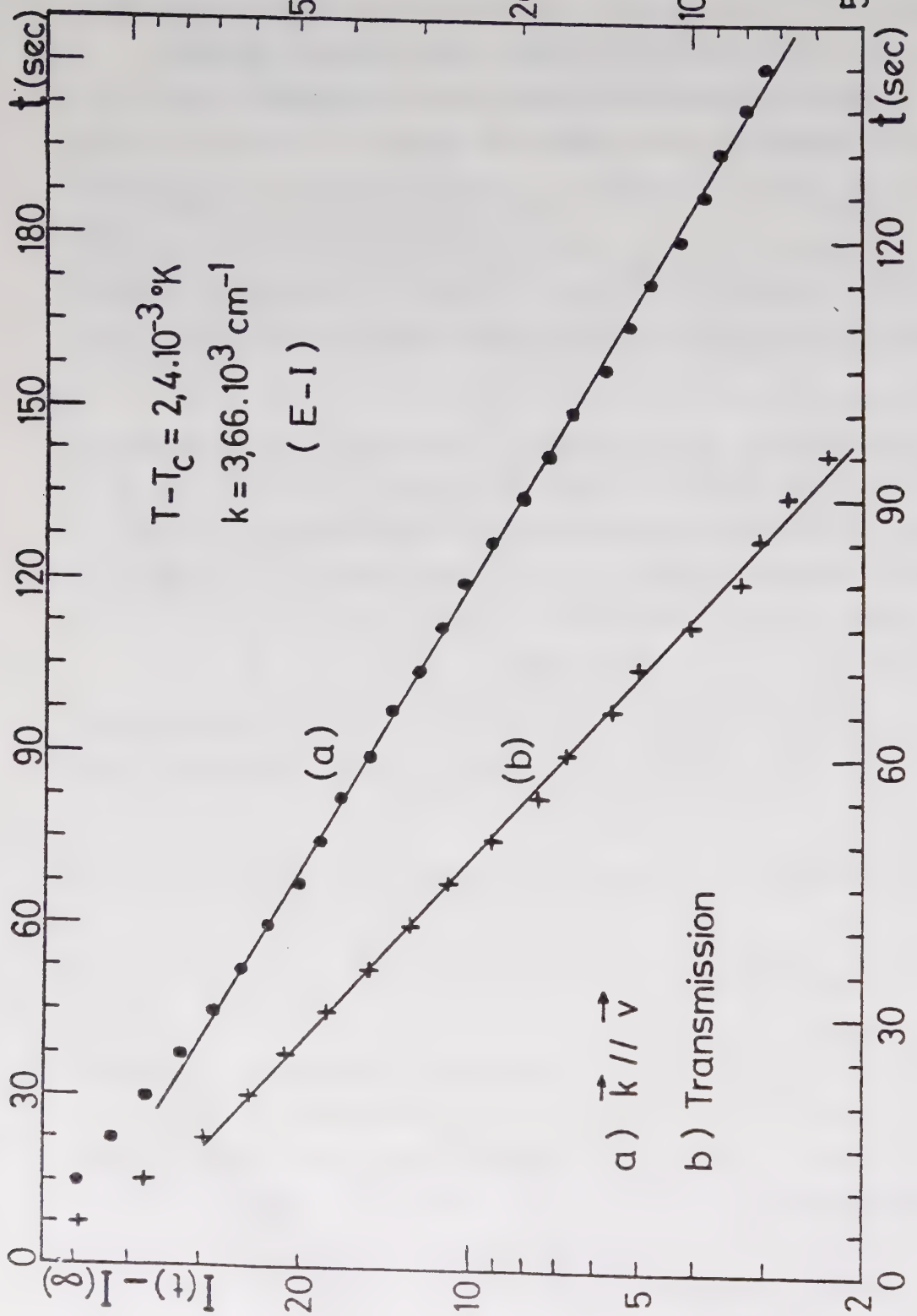


Figure VI-27 : *Variation de I(t) - I(∞) en fonction du temps. La courbe (a) (échelle de droite et du haut) donne* $\tau_{//} \simeq 71,5$ *sec et la courbe (b) (échelle à gauche et du bas) donne* $\tau_t \simeq 31$ *sec.*

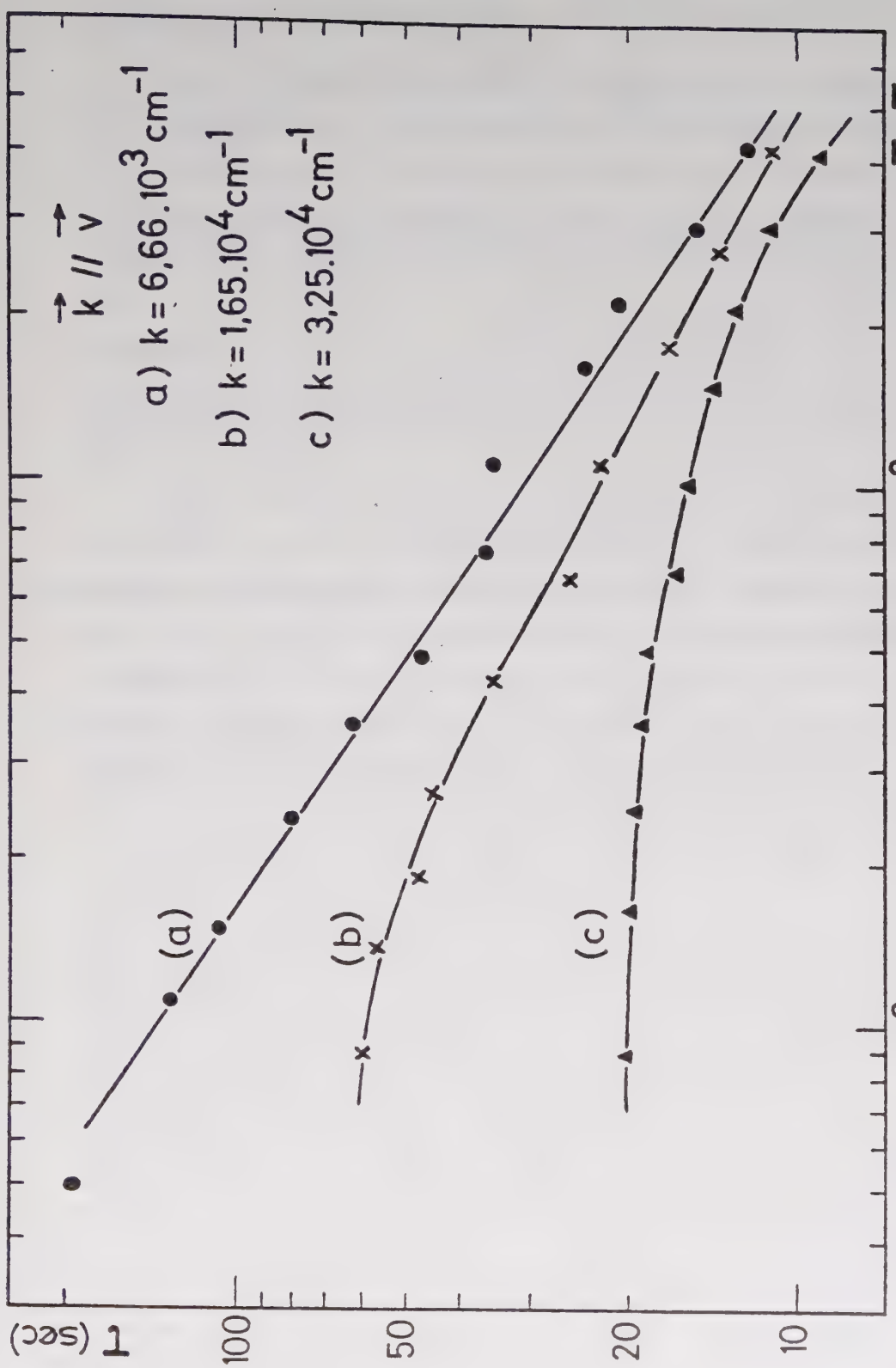


Figure VI-28 : *Variation du temps caractéristique du retour à l'équilibre de l'intensité diffusée $I(k_{//})$ en fonction de $T-T_c(0)$ pour plusieurs valeurs de $|\vec{k}|$ dans (E-I).*

- pour T fixé, $\tau_{//}$ et $\tau_{\perp}$ croissent lorsque $|\vec{k}|$ diminue. Mais les mesures ne sont pas assez précises (même celles correspondant à $\tau_{//}$) lorsque k est grand pour pouvoir déduire un comportement général.

Comme nous l'avions vu dans le paragraphe VI-B-4, le cisaillement déforme des fluctuations de concentration par l'action des forces visqueuses. Lorsque le cisaillement est interrompu, cette déformation va tendre à disparaitre et ce retour à l'équilibre requiert un certain temps. Ce retour est décrit par une équation de diffusion qui, dans l'espace de Fourier, s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} C_k = - D k^2 C_k \qquad \text{(VI.20)}$$

Par conséquent, la lumière diffusée relaxe avec un temps caractéristique τ_i selon la forme

$$I(t) - I(\infty) = \left[I(0) - I(\infty) \right] \exp\left(-t/\tau_i\right) \qquad \text{(VI.21)}$$

avec $t \geq 0$ et $\tau_i = 1/Dk^2$. La variation de D en fonction de la température peut être déduite de celle de $\tau_{//}$ et s'écrit

$$D = A_{exp} \left(T - T_c \right)^{\nu'} \qquad \text{(VI.22)}$$

avec $\nu' = 0{,}61 \pm 0{,}05$, et $A_{exp} = (1{,}2 \pm 0{,}1) 10^{-8}$. Ce résultat est en accord avec la relation III-9 d'Einstein-Stockes de définition du coefficient de diffusion puisque

$$D = A \left(T - T_c \right)^{\nu} \qquad \text{(VI.23)}$$

avec $\nu = 0{,}63$ si on néglige la variation de la viscosité η avec la température. Pour le système (E-I), $\eta = 2{,}9$ cP ; $T_c \simeq 293°K$, $\xi_o \simeq 3{,}62$ Å, on trouve $A \simeq 2\ 10^{-9}$ c.g.s.

Notons enfin que le fait que τ_t soit compris entre $\tau_{//}$ et $\tau_{\perp}$ à T fixé indique que l'intensité transmise reflète bien la moyenne des intensités diffusées dans tous les angles solides.

VI - D BIREFRINGENCE D'ECOULEMENT

Nous avions indiqué dans le paragraphe III-B que l'indice de réfraction d'un fluide peut s'écrire $n = n_{reg} + n_{cr}$, n_{reg} étant la contribution régulière. Les études théoriques ont montré que la contribution

singulière ou critique a deux origines :

- la première est liée à l'anomalie de la densité seule et est proportionnelle à $\varepsilon^{1-\alpha}$[58]

- la seconde est induite directement par les fluctuations critiques. Stell et Hoye[90] et Bedeaux et Mazur[91] prévoient un comportement en $\varepsilon^{-\nu}$ et $\varepsilon^{1-\alpha}$.

Plusieurs expérimentateurs ont essayé de mettre en évidence ces contributions critiques. Beysens et al[40,78,83] ont montré que l'anomalie de l'indice est dûe à la seule anomalie de densité et que la contribution directe des fluctuations critiques est très faible. Les résultats concernant cette contribution sont plutôt contradictoires[92] mais ils ont tous confirmé qu'elle est très faible.

O.K.[60,61] et Onuki et Oppenheim[64] ont récemment indiqué que l'existence de cette contribution directe peut être établie par des mesures de biréfringence d'écoulement. L'étude expérimentale a été faite dans (N-H) soumis à un gradient de vitesse variant de 2100 à zéro sec^{-1} et dans (E-I) où S était pratiquement constant et égal à 1100 sec^{-1}. Le schéma du montage utilisé est représenté dans la figure VI.29. Dans ce montage, le faisceau de lumière traverse successivement : une lentille L_1, une lame 1/2 onde L_2 ; l'échantillon E ; une lame 1/4 onde. L_3 et un analyseur A. Grâce à L_2, nous pouvons faire tourner le plan de polarisation de la lumière incidente.

Lorsque le fluide est au repos, nous avons décelé une biréfringence parasite qui est certainement dûe aux contraintes dans le capillaire en quartz. Ses axes principaux sont parallèle et perpendiculaire à la direction de l'écoulement $\vec{V}$. Aussi, nous avons réglé

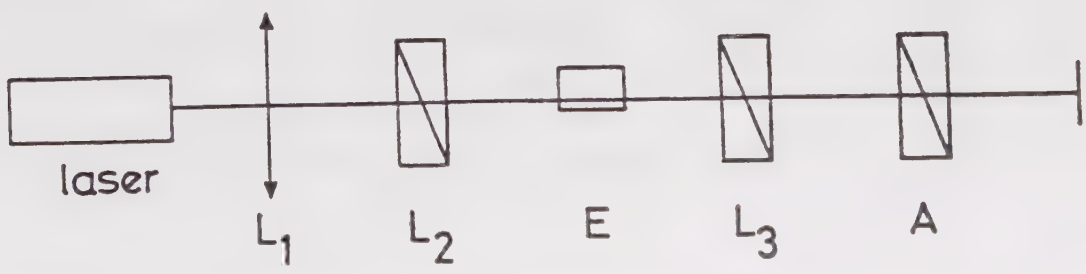


Figure VI-29 : *Schéma du montage pour la mesure de la biréfringence d'écoulement (voir explication dans le texte).*

- L_2 de telle sorte que la vibration incidente soit parallèle à $\vec{V}$.
- un des axes principaux de L_3 parallèle à $\vec{V}$
- et A pour obtenir l'extinction complète de la lumière.

Au cours de l'écoulement, nous avons tourné l'analyseur A d'un angle $\varphi/2$ pour obtenir à nouveau l'extinction totale. Ceci indique que les axes principaux des fluctuations critiques cisaillées font un angle $\Delta = \pm 45°$ avec $\vec{V}$. La variation de Δ avec S n'a pû être décelée puisque la précision sur sa mesure est faible.

Les résultats concernant les variations de l'angle φ en fonction de la température et de S ont été publiés dans l'article IV et sont

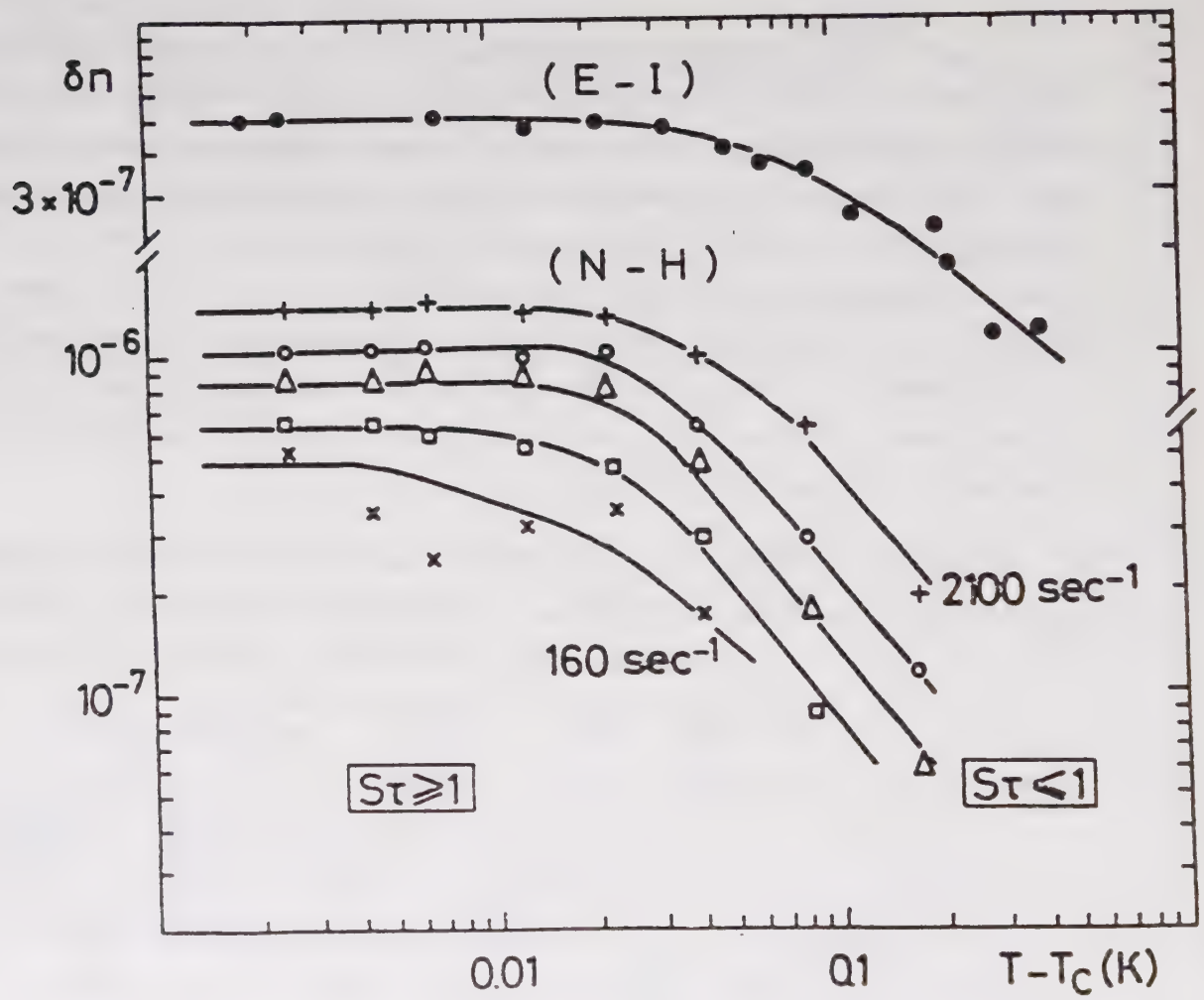


Figure VI-30 : *Variation de δn en fonction de $T - T_c(0)$ dans (E-I) pour $S = 1100\ sec^{-1}$(o) et dans (N-H) pour plusieurs valeurs de S.*

présentés dans les figures VI-30 et 31. On constate que le comportement de δn (ou φ) en fonction de T est identique dans les 2 mélanges étudiés. Il dépend fortement de la valeur de $S\tau$ (c'est-à-dire des domaines de température précédemment définis) et de S. Ainsi

- lorsque $S\tau > 1$, δn est indépendant de T et s'écrit

$$\delta n = B_{exp} S^{1/3} \qquad \text{(VI.24)}$$

- lorsque $S\tau < 1$, δn est proportionnel à S et à $[T-T_c(0)]^{-1}$

$$\delta n = A_{exp} S (T - T_c)^{-1} \qquad \text{(VI.25)}$$

Ces comportements expérimentaux de δn confirment bien les prévisions théoriques du paragraphe IV-A-10. Les amplitudes théoriques A et B des expressions IV-31 et 32 ont été calculées. Comme le montre la table VI-5, il existe un accord raisonnable entre leur valeurs et celles de A_{exp} et B_{exp} .

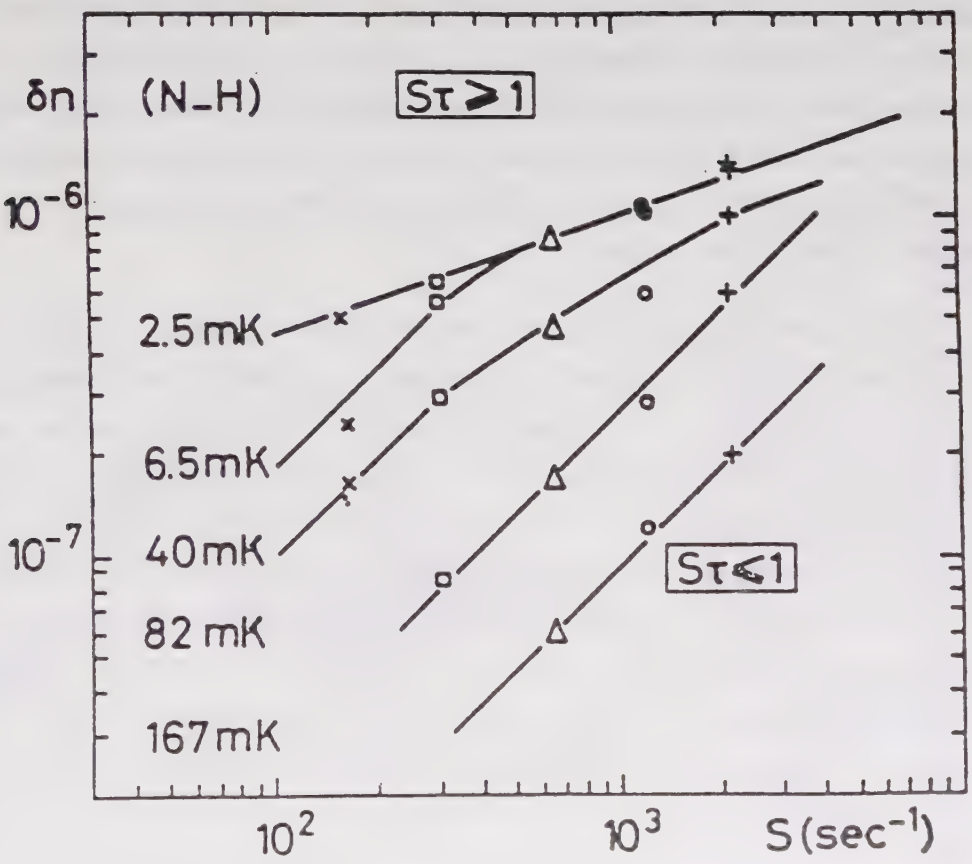


Figure VI-31 : *Variation de δn en fonction de S dans (N-H) pour plusieurs valeurs de $T - T_c(0)$.*

	$(\partial n^2/\partial C)_{P,T}$	$(\partial \mu/\partial C)^0_{P,T}$	A_{th} en c.g.s	A_{exp} en c.g.s	B_{th} en c.g.s	B_{exp} en c.g.s
(E-I)	0,21	66 J/cm^3	$7,14\ 10^{-4}$	$5,7\ 10^{-4}$	$3\ 10^{-7}$	$5\ 10^{-8}$
(N-H)	0,46	130 J/cm^3	$4,7\ 10^{-14}$	$2,7\ 10^{-14}$	$4,9\ 10^{-7}$	10^{-7}

Table VI-5

Résultat des mesures de biréfringence d'écoulement dans les mélanges (E-I) et (N-H). Les valeurs de $\left(\frac{\partial n^2}{\partial C}\right)$ *et* $\left(\frac{\partial \mu}{\partial C}\right)^0_{P,T}$ *sont tirées de la référence 24.*

VI - E REPARTITION DES GRADIENTS DE VITESSE

Nous avions indiqué dans le paragraphe VI-A-1 que l'un des effets du gradient de vitesse était de réduire l'intensité diffusée. D'autre part I_{eff} (ou I) est une fonction décroissante de S. Cette propriété a été utilisée pour déterminer la répartition des gradients de vitesse dans une section du capillaire (voir article V). Pour cela, nous éclairons la section avec un faisceau lumineux plan perpendiculaire à la direction de l'écoulement. Ce faisceau a été obtenu grâce à un système de lentilles cylindriques.

Une lentille dont l'axe principal fait un angle θ dans le plan (x,y) avec la direction de la vitesse permet de faire l'image de la surface diffusante (la section du capillaire) sur la plaque sensible d'un appareil photographique (voir schéma de montage dans la figure (VI-32). La microdensitométrie du film donne la variation de son éclairement lié à la variation de l'intensité diffusée. La répartition du gradient de vitesse dans la section du capillaire est alors déduite. La variation de I_{eff} dans le plan (y,z) est représentée dans la figure VI-33. Une description plus détaillée des résultats obtenus et des explications sur la méthode de détermination de S sont données dans l'article V.

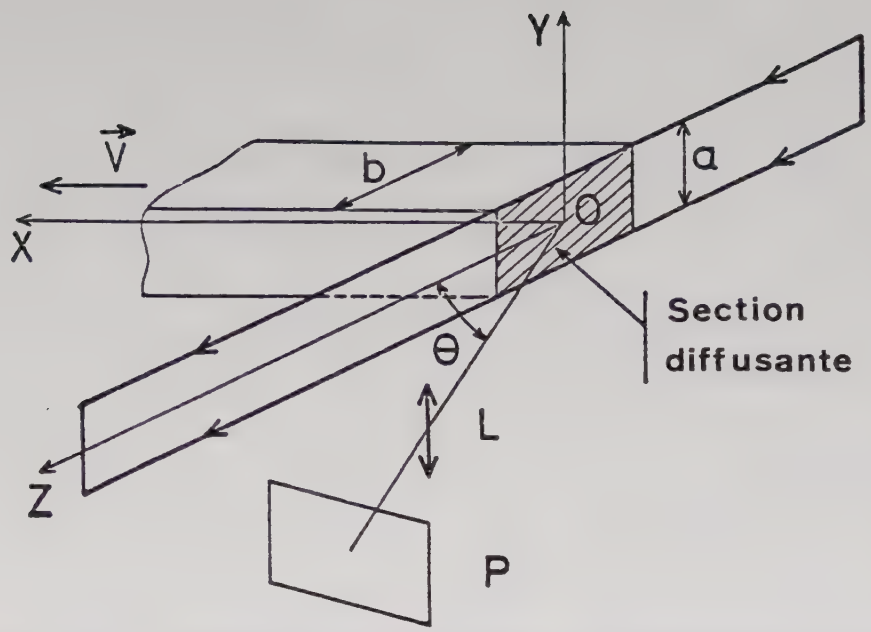


Figure VI-32 : *Schéma du montage pour la détermination de la répartition de S dans la section du capillaire.*

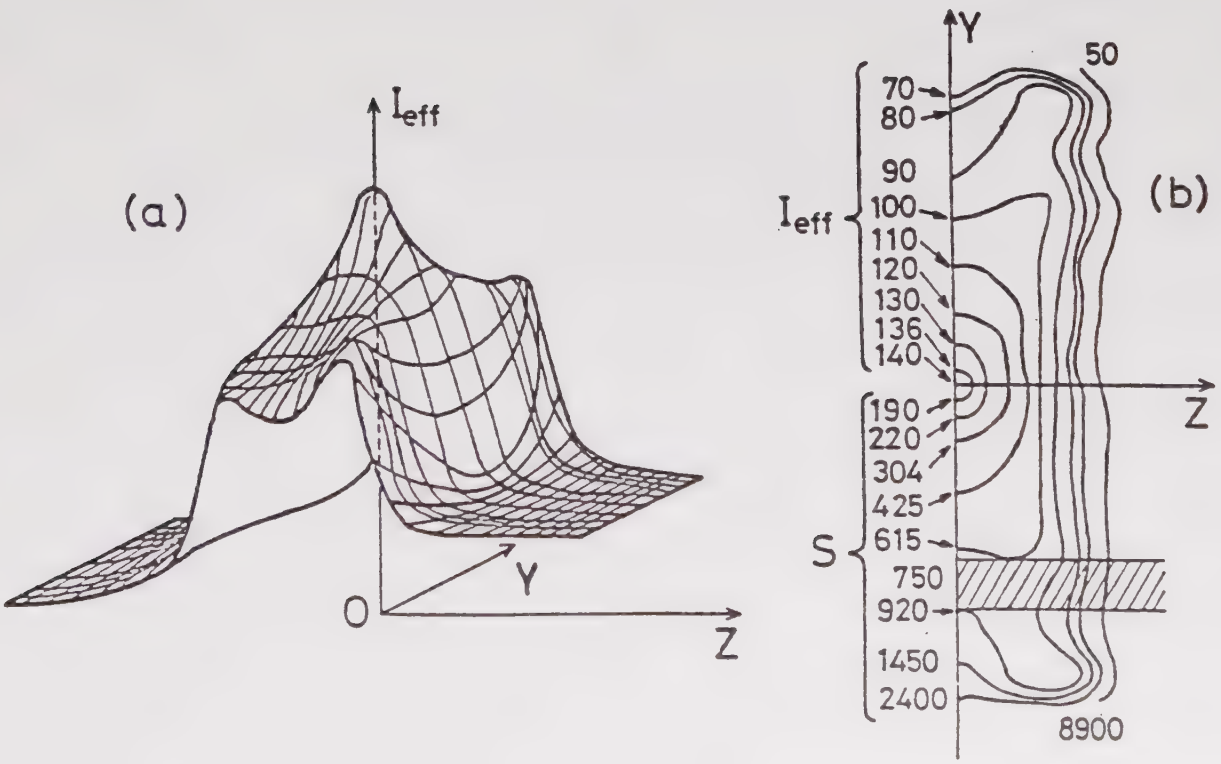


Figure VI-33 : *a) Répartition de l'intensité diffusée par la section obtenue par densitométrie ; b) Répartition de S présentée sous forme de courbes isogradient.*

C O N C L U S I O N

Pour la première fois, l'étude expérimentale des mélanges binaires mis hors équilibre par l'action d'un cisaillement hydrodynamique a été entreprise. Ce cisaillement a été obtenu par un écoulement dans un capillaire. La technique utilisée pour cette étude est celle de la diffusion de la lumière qui s'est avérée très efficace.

Nous avons tout d'abord montré que l'effet d'un gradient de vitesse n'est visible que lorsque la condition $S\tau \geq 1$ ou $k_c\xi > 1$ (correspondant au domaine de fort cisaillement) est remplie. S est la valeur du gradient de vitesse de temps caractéristique S^{-1} et de longueur caractéristique k_c^{-1}. τ et ξ sont la durée de vie et la longueur de corrélation des fluctuations de concentration à l'équilibre.

L'influence du cisaillement se manifeste par une réduction de la turbidité (donc une augmentation de la transmission) et de l'intensité diffusée. Cet effet peut être interprété comme un abaissement apparent de la température critique $T_c(S)$ du mélange sous cisaillement par rapport à celle au repos $T_c(0)$. Mais l'ensemble de nos résultats indique sans aucune ambiguité que la température critique du système hors équilibre est la même ou au plus légèrement inférieure à celle à l'équilibre.

Nous avons ensuite montré que l'intensité diffusée est anisotrope, ce qui indique l'anisotropie de la susceptibilité osmotique du système. Celle-ci résulte de l'effet du cisaillement sur les fluctuations de concentration qui sont réduites dans l'ensemble et très fortement dans la direction perpendiculaire à l'écoulement.

Une analyse détaillée du comportement de l'intensité diffusée aux petits angles de diffusion a révélé celui de la susceptibilité χ. Ainsi, dans le domaine de faible cisaillement ($S\tau < 1$), χ se comporte comme à l'équilibre. Elle est proportionnelle à $(T - T_c)^{-\gamma}$ avec $\gamma = 1{,}24$ et varie comme k^{-2}.

Par contre dans le domaine de fort cisaillement ($S\tau > 1$)

i) la théorie de champ moyen devient valable, c'est-à-dire que $\chi \propto (T - T_c)^{-\gamma'}$ avec $\gamma' = 1$. Ce résultat indique que la dimensionalité

critique supérieure d_c est abaissée et est donc passée de 4 à une valeur inférieure à la dimension de l'espace physique d = 3.

ii) Alors que la variation de χ en fonction de k n'est pas modifiée lorsque $\vec{k} \perp \vec{V}$ ($\chi_\perp \propto k^{-2}$), pour $\vec{k} // \vec{V}$, $\chi_{//}$ est proportionnelle à k^{-a} avec $a \simeq 0,5$.

Nous avons comparé ces résultats aux prévisions théoriques. D'un point de vue qualitatif, l'accord est excellent. Cependant il subsiste un désaccord sur la température critique du système sous cisaillement $T_c(S)$. Théoriquement, $T_c(S)$ est bien inférieure à $T_c(0)$.

L'analyse du changement de polarisation du faisceau transmis lorsque le cisaillement est appliqué a révélé une très forte biréfringence d'écoulement. Cette biréfringence, liée à l'anisotropie des fluctuations met clairement en évidence l'existence de la contribution directe de ces fluctuations à l'indice de réfraction. La différence des indices n_1 et n_2 suivant les lignes neutres $\delta n = n_1 - n_2$ est décrite différemment selon la valeur de $S\tau$ par rapport à 1, en accord avec les prévisions théoriques.

i) Lorsque $S\tau$ est inférieur à 1, δn est proportionnel à S et à l'écart à la température critique ($\delta n \propto S\, \varepsilon^{-1}$).

ii) Pour $S\tau$ supérieur à 1, δn est pratiquement indépendant de la température et est proportionnel à $S^{1/3}$ ($\delta n \propto S^{1/3}$).

La dynamique du retour à l'équilibre du système lorsque le cisaillement est supprimé a été étudié. Elle a permis de déduire le coefficient de diffusion de masse des mélanges ainsi que sa variation en fonction de la température. Ce résultat confirme celui obtenu par la technique de battement de photons[93].

Enfin la répartition instantannée des gradients de vitesse dans la section du capillaire a pû être déterminée grâce à l'analyse de l'intensité diffusée par cette section.

Ce travail ne rassemble pas toutes les propriétés critiques des mélanges sous cisaillement et encore moins hors équilibre. Nous avions signalé quelques résultats concernant les effets d'un champ électrique

ou magnétique. Récemment Chou et Goldburg[94] ont étudié la biréfringence induite par un cisaillement oscillant dans le temps et leur résultat confirme les prévisions théoriques et nos expériences. Une étude de la biréfringence d'écoulement dans le domaine des très faibles gradients utilisant un couette est en cours de préparation dans notre laboratoire. Des mesures ont été faites en vue de déterminer la courbe de coexistence du système (N-H) sous cisaillement. Leur analyse, actuellement en cours, semble indiquer qu'elle est décrite par une théorie de champ moyen, donc $\beta = 0,5$.

En ce qui concerne l'évolution temporelle des fluctuations hors équilibre, seules quelques prédictions phénoménologiques et théoriques ont été faites. D'un point de vue expérimental, pratiquement rien n'a été entrepris. Signalons toutefois la tentative récente de Ackerson et Clark[95] concernant les géométries de diffusion utilisables pour cette étude. Ils ont montré qu'en plus des restrictions notées dans le paragraphe IV-A-6, le temps de transit des fluctuations dans le volume diffusant devrait jouer un rôle important. Selon eux, la conjugaison de ces difficultés rendrait ces mesures très difficiles sinon impossibles. A cet égard, l'écoulement élongationnel présente un intérêt certain puisque la vitesse moyenne des fluctuations est nulle et que la dimensionalité critique d_c est prédite égale à 2[62,63].

BIBLIOGRAPHIE

[1] Voir H.E. Stanley, "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena" Oxford Univ. Press ; Oxford (1971)

[2] Voir B.J. Berne et P. Pecora, "Dynamic Light Scattering" Wiley, New-York (1976)

[3] P.G. de Gennes ; Mol. Cryst. Liqu. Cryst. 34 (Letters) (1976) 91 ; et communication privée

[4] A. Onuki et K. Kawasaki, Ann. Phys. (N.Y) 121 (1979) 456

[5] L. Landau et E. Lifschitz ; "Physique Statistique", Editions Mir ; Moscau (1967)

[6] Voir L.P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblem, R. Hecht, E.A.S. Lewis, V.V. Palciankas, M. Rayl, J. Swift, D. Aspnes et J. Kane, Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 395

[7] R.L. Scott, Ber Buns. Gest. 76 (1972) 296

[8] D. Beysens, J. Chem. Phys. 71 (1979) 2557

[9] Voir M.E. Fisher, Rev. Mod. Phys. 46 (1974) 597

[10] Voir K. Kawasaki, Ann. Phys. (N.Y.) 61 (1970) 1

[11] P. Heller, Rep. Progr. Phys. 30 part II (1967) 731

[12] M.E. Fisher, Rep. Progr. Phys. 30 part II (1967) 615

[13] Voir B. Widom, J. Chem. Phys. 43 (1965) 3892 et 3898 ; C. Domb et D.L. Hunter ; Proc. Phys. Soc. 86 (1965) 1147

[14] Voir B.I. Halperin et P.C. Hohenberg, Phys. Rev. Lett. 19 (1967) 700, et Phys. Rev. 177 (1969) 952

[15] R.A. Ferrell, N. Menyhard, H. Schmidt, F. Schwabl et P. Szépfalusy Phys. Rev. Lett. 18 (1967) 891 ; Phys. Lett. 24A (1967) 493 ; et Ann. Phys. (N.Y.) 47 (1968) 565

[16] L. Kadanoff, Physics 2 (1966) 263

[17] M.E. Fisher, S.K. Ma, B.G. Nickel, Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 917

[18] R.B. Griffiths ; Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 1479

[19] V.L. Ginzburg, Soviet Physics Solid State 2 (1960) 1824

[20] Voir N. Boccara "Symétries Brisées" édit Hermann, Paris (1976)

[21] Voir J. Als-Nielsen et R.J. Birgeneau ; Amer, Jour. Phys. 45 (1977) 554

[22] "Phase Transitions and Critical Phenomena" edited by C. Domb and M.S. Green ; Academic, New-York

[23] J.C. Le Guillou et J. Zinn-Justin, Phys. Rev. 39 (1977) 95 ; et Phys. Rev. B21 (1980) 3976

[24] Voir D. Beysens dans "Phase Transition : Status of the experimental and Theoretical situation", Cargèse Lecture Notes 1980 ; édit by L. Lévy, J.C. Le Guillou and J. Zinn-Justin (à paraître)

[25] S.C. Greer, Accounts Chem. Resear. 11 (1978) 427

[26] B. Chu, Ber. Buns. Gesl. 76 (1972) 202

[27] A. Stein et G.F. Allen, J. Phys. Chem. Ref. Data 2 (1974) 443

[28] Voir G.W. Brady , D. Mc Intyre, M.E. Myers et A.M. Wims, J. Chem. Phys. 44 (1966) 2197

[29] Voir G. Parette et R. Kahn ; J. Phys. (Paris) 32, C_1 (1971), 523

[30] R.D. Mountain et J.M. Deutch, J. Chem. Phys. 50 (1969) 1103

[31] Voir P. Calmettes, I. Lagües et C. Laj ; Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 478 ou J. Phys. (Paris) 33, C_1 (1972) 121

[32] K. Kawasaki, Phys. Lett. 30A (1969) 325

[33] Voir E.D. Siggia ; B.I. Halperin et P.C. Hohengerg ; Phys. Rev. B13 (1976) 2110

[34] Voir P. Calmettes, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1151

[35] Voir G. Bruhat "Optique" 6ème édition par A. Kastler ; édit. Masson, Paris (1965)

[36] Voir J. Thoen, E. Bloemen et W. Van Daël, J. Chem. Phys. 68 (1978) 735

[37] Voir S.C. Greer et R. Hocken, J. Chem. Phys. 63 (1975) 5067

[38] Voir G. Morrison et C.M. Knobler, J. Chem. Phys. 65 (1976) 5507, H. Klein et D. Woermann, J. Chem. Phys. 62 (1975) 2913

[39] P. Calmettes et C. Laj, Phys. Rev. Lett. 36 (1976) 1372

[40] D. Beysens et J. Wesfreid, J. Chem. Phys. 71 (1979) 119

[41] Voir E.S.R. Gopal, R. Ramachandra, P. Chandra Sekhan, K. Govindarajun et S.V. Subramanyam, Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 284

[42] S.C. Greer, Phys. Rev. A14 (1976) 1770

[43] D.A. Balzarini, Can. J. Phys. 52 (1974) 499 ; D. Beysens, J. Chem. Phys. 71 (1979) 2557 ; D.T. Jacobs, D.J. Anthony, R.C. Mockler et W.J. O'Sullivan, Chem. Phys. 20 (1977) 219

[44] A. Onuki et K. Kawasaki, Prog. Theo. Phys. Suppl. 64 (1978) 436

[45] A. Onuki, K. Yamazaki et K. Kawasaki, Ann. Phys. (N.Y.) 131 (1981) 217

[46] K. Kawasaki et J.D. Gunton, Phys. Rev. B13 (1976) 4658

[47] A. Onuki, Phys. Lett. 64A (1977) 115

[48] A. Onuki et K. Kawasaki, Phys. Lett. 75A (1980) 485

[49] D.W. Oxtoby, J. Chem. Phys. 62 (1975) 1463

[50] D.W. Oxtoby et H. Metiu, Phys. Rev. Lett. 36 (1976) 1092

[51] A. Aharony, Phys. Lett. 44A (1973) 313 ; Phys. Rev. B8 (1973) 3363 ; idem B9 (1974) 3946 ; in "Phase Transitions and Critical Phenomena" édit by C. Domb and M.S. Green, Academic New-York, vol 6 (1976)

[52] A.I. Larkin et D.E. Khmel'nitskii, Soviet Physics J.E.T.P. 29 (1969) 1123

[53] J. Kötzler et W. Scheithe, Sol. Stat. Comm. 12 (1973) 643 ; J. Brinkmann, R. Courths et S. Hüfner, J. Mag. Mag. Mate. 6 (1977) 279 ; J.A. Griffin, J.D. Lister et A. Linz, Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 251

[54] J. Brinkmann, R. Courths et H.J. Guggenheim, Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 1286 ; J. Kötzler et W. Scheithe, Sol. Stat. Comm. 12 (1973) 643

[55] G. Ahlers, A. Kornblit et H.J. Guggenheim, Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 1227 ; A. Kornblit, G. Ahlers et E. Buehler, Phys. Lett. 43A (1973) 531

[56] A. Onuki et K. Kawasaki, Phys. Lett. 72A (1979) 233

[57] K. Kawasaki et A. Onuki, in "Dynamical Critical Phenomena and Related Topics" (C. Enz, Edit) Spring-Verlag, Heidelberg, (1979)

[58] J. Goulon, J.L. Greffe et D.W. Oxtoby, J. Chem. Phys. 70 (1979) 4742

[59] C.T. O'Konski et R.C. Thacher Jr., J. Phys. Chem. 57 (1953) 955

[60] A. Onuki et K. Kawasaki, Phys. Lett. 78A (1980) 354

[61] A. Onuki et K. Kawasaki, (à paraître)

[62] A. Onuki et K. Kawasaki, Prog. Theo. Phys. 63 (1980) 122

[63] A. Onuki et K. Kawasaki, Prog. Theo. Phys. Suppl. 64 (1978) 436

[64] A. Onuki et I. Oppenheim, Phys. Rev. A24 (1981) 1520

[65] P. Debye et K. Kleboth, J. Chem. Phys. 42 (1965) 3155

[66] M.J. Cooper, J. Chem. Phys. 48 (1968) 4272

[67] P. Debye, C.C. Gravatt et M. Ieda, J. Chem. Phys. 46 (1967) 2352

[68] W. Pyzuk, Chem. Phys. 50 (1980) 281 et références citées

[69] C.C. Gravatt, Phys. Rev. Lett. 18 (1967) 948

[70] Voir A.J. Ward-Smith, "The fluid dynamics of flow in pipes and ducts" ; Clarendon Press ; Oxford (1980)

[71] J.L. Ericksen, Quart. Appl. Math. 14 (1956) 318 ; A. Melling et J.H. Whitelaw, J. Fluid. Mech. 78 (1976) 289

[72] Voir J.P. Harnett, J.C.Y. Koh et S.T. Mc Comas, Trans. A.S.M.E., J. Heat Transfer Trans. 84 (1962) 82

[73] C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics. 60th édition 1979-1980

[74] G. Zalczer, A. Bourgou et D. Beysens, ref de Saclay 81/1944 (à paraître)

[75] J. Timmermans, "The Physico-Chemical constants of binary systems in concentrated solutions", vol I, Inters. Pub. Inc, New-York 1953 et les références citées

[76] American Institute of Physics Handbook, 2nd édit, édit by D.E. Gray ; Mc Graw-Hill, New-York (1957)

[77] Voir P. Calmettes, Thèse d'Etat, Université Pierre et Marie Curie Paris (1978)

[78] D. Beysens et A. Bourgou, Phys. Rev. A19 (1979) 2407

[79] G. d'Arrigo, L. Mistura et P. Tartaglia, J. Chem. Phys. 66 (1977) 80

[80] J.C. Allegra, A. Stein et G.F. Allen, J. Chem. Phys. 55 (1971) 1716

[81] D. Beysens, S.H. Chen, J.P. Chabrat, L. Letamendia, J. Rouch et C. Vaucamps,J. Phys. Lett. (Paris) 38 (1977) L 203

[82] B. Chu, S.P. Lee et W. Tscharnuter, Phys. Rev. A7 (1977) 353

[83] D. Beysens, A. Bourgou et P. Calmettes, ref de Saclay 81/1938 (à paraître dans Phys. Rev. A)

[84] Voir P. Calmettes, Thèse 3ème cycle, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1969)

[85] D. Beysens et G. Zalczer, Opt. Comm. 26 (1978) 172

[86] M.R. Moldover, J.V. Sengers, R.W. Gammon et R.J. Hocken, Rev. Mod. Phys. 51 (1979) 79

[87] D. Beysens et S. Leibler, Com. Ren. Aca. Sci. (Paris) t 293, série II (1981) 1033 ou J. Phys. Lett. (Paris) 43 (1982) L 133

[88] M. Tournarie, J. Phys. (Paris) 30 (1969) 737

[89] A.T. Forrester, Jour. Opt. Soc. Amer. 51 (1961) 253

[90] G. Stell et J.S. Høye ; Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 1268

[91] D. Bedeaux et P. Mazur, Physica 67 (1973) 23

[92] M.H.W. Chan, Phys. Rev. B21 (1980) 1187

[93] Voir P. Bergé, P. Calmettes, C. Laj, M. Tournarie et B. Volochine, Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 1223

[94] Y.C. Chou et W.I. Goldburg, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1155

[95] B.J. Ackerson et N.A. Clark, J. Phys. (Paris) 42 (1981) 929

VOLUME 43, NUMBER 17 PHYSICAL REVIEW LETTERS 22 OCTOBER 1979

Light-Scattering Study of a Critical Mixture with Shear Flow

D. Beysens, M. Gbadamassi, and L. Boyer[a]
Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Received 18 December 1978)

We report the first light-scattering study of a critical mixture (aniline-cyclohexane) under shear flow S which affects critical fluctuations with relaxation time τ only in the region $S\tau > 1$. All anomalies can be expressed as a function of $S\tau$ only and can be interpreted by a lowering of the critical temperature $\Delta T_0(S) = T_1 S^{1/\psi}$, where T_1 is a constant. In addition the scattered light is found to exhibit a noticeable anisotropy with respect to the flow direction.

Critical phenomena at equilibrium have been extensively studied.[1] Close to a critical point, the fluctuations of the order parameter strongly increase, leading to the divergence of the susceptibility χ and the correlation length ξ, and the time decay τ of the fluctuations goes to zero. If T is the absolute temperature, T_c the critical temperature, and $\epsilon = (T - T_c)/T_c$, $\chi = \chi_0 \epsilon^{-\gamma}$, and $\xi = \xi_0 \epsilon^{-\nu}$, then χ_0 and ξ_0 depend on the system, and γ and ν are universal constants which depend on the spatial dimensionality d and the number n of components of the order parameter. For binary fluids, the order parameter is the difference between the concentration and its critical value $c - c_c$; the susceptibility is $\chi = (\partial c/\partial \mu)_{P,T}$ where μ is the difference between the chemical potentials $\mu = \mu_1 - \mu_2$ of the components and P is the pressure. With $d = 3$ and $n = 1$, $\gamma \simeq 1.24$ and $\nu \simeq 0.63 \simeq \frac{1}{2}\gamma$. Light-scattering techniques[2] have proved to be very useful for studying the above quantities.

Until now no studies have been reported concerning critical fluctuations out of equilibrium. We report here the first measurements concerning concentration fluctuations in a critical mixture under shear flow using light-scattering techniques.

Refer to Fig. 1(a). The binary mixture used was the cyclohexane-aniline system. Aniline was purified by distillation; cyclohexane was of spectroscopic grade. The experimental mass fraction of aniline $c = 0.4700 \pm 4 \times 10^{-4}$ was close to the critical composition (47% in weight).[3] The mixture was frozen in a glass cell described below, which was sealed under vacuum. The shear flow is produced in a rectangular quartz pipe c whose dimensions in Cartesian axes $Oxyz$ are $L_z = L = 15$ cm, $a_y = a = 0.3$ cm, $b_z = b = 0.5$ cm. This pipe C is set horizontal and, during the run, the liquid flowed along the x axis through C from a graduated cylindrical reservoir A (with a maximum fluid-height difference $H_0 = 7.0$ cm) into another reservoir B. At the end of the run, some liquid remained in C so that all experiments performed with or without shear could be directly compared under exactly the same geometrical and temperature conditions. The cell was fixed on a wheel which could rotate enabling the vessel A to be refilled. A mechanical locking system ensured that the capillary returned to the same position for each run. A pipe with a valve served to refill A while an extra pipe served to equalize the pressures when flow took place from A to B or from B to A.

The whole apparatus was immersed in a water bath where it could be seen through a double window. The thermal stabilization was $\pm 2 \times 10^{-4}$ °C over more than one hour, as verified by a quartz thermometer. A laser beam ($\lambda_0 = 6328$ Å, cross-sectional diameter $\Phi_0 = 0.35$ mm) directed parallel to the horizontal z axis enters the pipe at $x = 0$, $y = y_0 = 0.1$ cm, $z = 0.25$ cm, as verified by a cathetometer. A lens centered on the beam images the scattering volume on the photomultiplier pin hole. The lens supports an off-center pin hole, so providing a choice of scattering angle $\theta = (\vec{K}_D, \vec{K}_0)$, where $\vec{K}_0$ is the incident-light wave vector (Oz) and $\vec{K}_D$ is the scattering wave vector. When rotating the pin hole around the laser beam, θ or $|\vec{q}| = |\vec{K}_D - \vec{K}_0|$ remains constant while the azimuthal angle $\varphi = (\vec{q}, \vec{V})$ varies [see Fig. 1(a)]. Here $\vec{V}$ is the flow velocity vector, parallel to Ox. We experimentally checked that, for small scattering angles as considered, the (vertical) polarization of the laser beam does not modify the scattered intensity distribution which remains isotropic in the x-y plane.

In order to determine the velocity V, we used three methods: a calculation using a Poiseuille velocity distribution, the time variation of the liquid volume in A, and a laser Doppler velocimetry determination. All the measured and calculated

© 1979 The American Physical Society

VOLUME 43, NUMBER 17 PHYSICAL REVIEW LETTERS 22 OCTOBER 1979

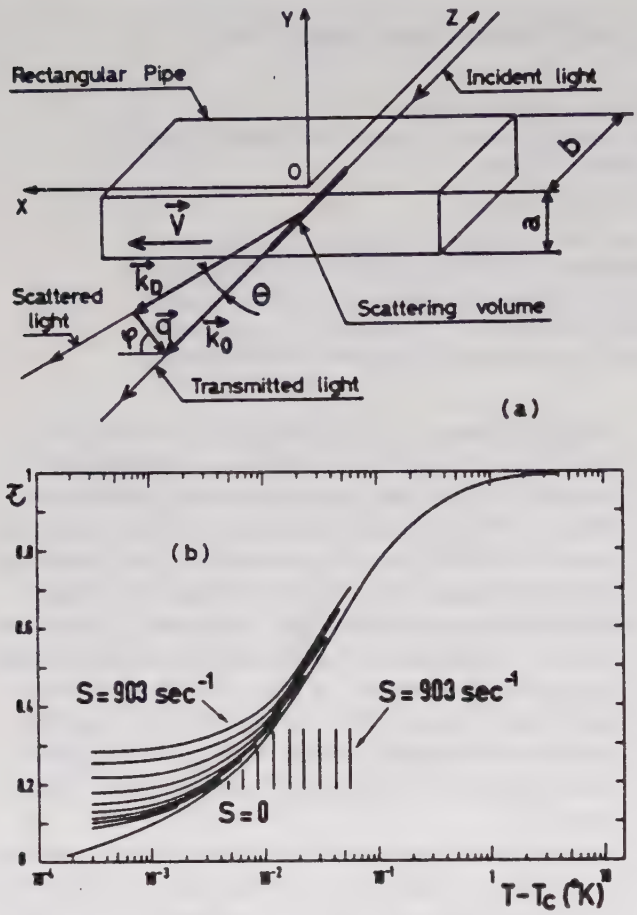


FIG. 1. (a) Scattering geometry. O is the center of symmetry of the pipe. (b) Transmitted intensity vs $T - T_c$ at decreasing shear rates S=903, 510, 288, 163, 92, 52, 29, 16, 9.5, and 0 sec^{-1}. Vertical lines correspond to the crossover temperature where $S\tau = 1$.

values agree with each other, giving the following time variation: $V(t) = V_0 \exp(-t/t_0)$ with $V_0 = 93$ cm sec^{-1} and $t_0 = 13.1$ sec. We infer the Reynolds number $\mathcal{R}(t) = V(t)a/\nu_0$, where $\nu_0 = 1.93 \times 10^{-2}$ S (Ref. 4) (1 stoke = 1 cm^2/sec) is the kinematic viscosity. The maximum value $\mathcal{R}(0) = 1450$ shows that turbulence is never reached. We verified that all experiments which were started at various different values of $\mathcal{R}(0)$ (i.e., various heights in A) gave equivalent results. The length l at which the parabolic velocity distribution is obtained within 1% is $l(t) = 0.03a\mathcal{R}(t) \simeq 13 \exp(-t/t_0)$ cm. At any time $t > 5$ sec the Poiseuille distribution is therefore established in the measurement region, and the velocity at the measurement point can be written

$$V(x,y,z,t) \simeq V(y,t) = 2V_0[1-(2y/a)]\exp(-t/t_0).$$

The influence of the velocity gradient parallel to Oz has been neglected. Indeed the corresponding gradients are smaller [ratio $(b/a)^2 \simeq 3$], and are not well defined since they are integrated over all the scattering volume. Moreover, the influence of this particular velocity gradient can be suppressed when imaging only the center of the scattering volume. The shear at $y = y_0$ can therefore be deduced:

$$S(y_0 \pm \tfrac{1}{2}\Phi_0, t) = dV(y_0 \pm \tfrac{1}{2}\Phi_0, t)/dy = (1600 \pm 280)\exp(-t/t_0).$$

The uncertainty is mainly due to the finite diameter Φ_0 of the laser beam.

The lifetime of the concentration fluctuations in the real space, i.e., at $q\xi \sim 1$ and without shear is $\tau = A(T - T_c)^{-3\nu}$ where $A = 5\pi\eta\xi_0^3 T_c^{3\nu}/k_B T_c = 4.8 \times 10^{-6}$ cgs[5,6] using the values $\xi_0 = 2.45$ Å,[7] $T_c = 303$ K, $\eta = 1.78cP_0$,[4] and k_B is the Boltzmann constant. For experimental values $T - T_c \gtrsim 1 \times 10^{-3}$ °C, then $\tau < 2.2$ sec. In these time intervals the velocity distribution varies less than a few percent in C.

A simple calculation of the extra heating due to the shear, taking into account the experimental conditions, shows the following: (i) This heating should be proportional to S, and not S^2, since a volume element is submitted to the shear during a very short time. (ii) The maximum heating corresponding to the maximum shear (903 sec^{-1}) is much lower than 10^{-4} °C, and is negligible.

The contribution of the multiple scattering is also negligible because of the dimensions of the capillary. The gravitationally induced gradients would take place only after a time much longer than the experimental measuring time.

The transmission $\mathcal{T}$ of the laser beam through C, which is related to the turbidity δ by $\delta = -(1/b)L_N \mathcal{T}$, was studied as a function of $T - T_c$ and of S. When $S = 0$ we verified that our measurements agreed with those of Ref. 7 and thus accurately determined T_c. When the mixture was submitted to the shear, Fig. 1(b) shows that $\mathcal{T}$ is an increasing function of S. So the shear reduces the fluctuations of lifetime τ only when it has enough time to distort them, i.e., when $S^{-1} < \tau$. Two regions can therefore be delimited: $S\tau < 1$ where the shear has no action on critical properties and $S\tau > 1$ where the shear affects the critical fluctuations. Moreover, two striking features can be inferred: (i) A mere change in $T - T_c$ is sufficient to normalize $\mathcal{T}$, i.e., $\mathcal{T}(T - T_c, S) = \mathcal{T}(T - T_c + \Delta T_0, 0)$ where ΔT_0 is a function only of S [Fig. 2(a)]. (ii) The ratio $\mathcal{T}(T - T_c, S)/\mathcal{T}(T - T_c, 0)$

VOLUME 43, NUMBER 17 PHYSICAL REVIEW LETTERS 22 OCTOBER 1979

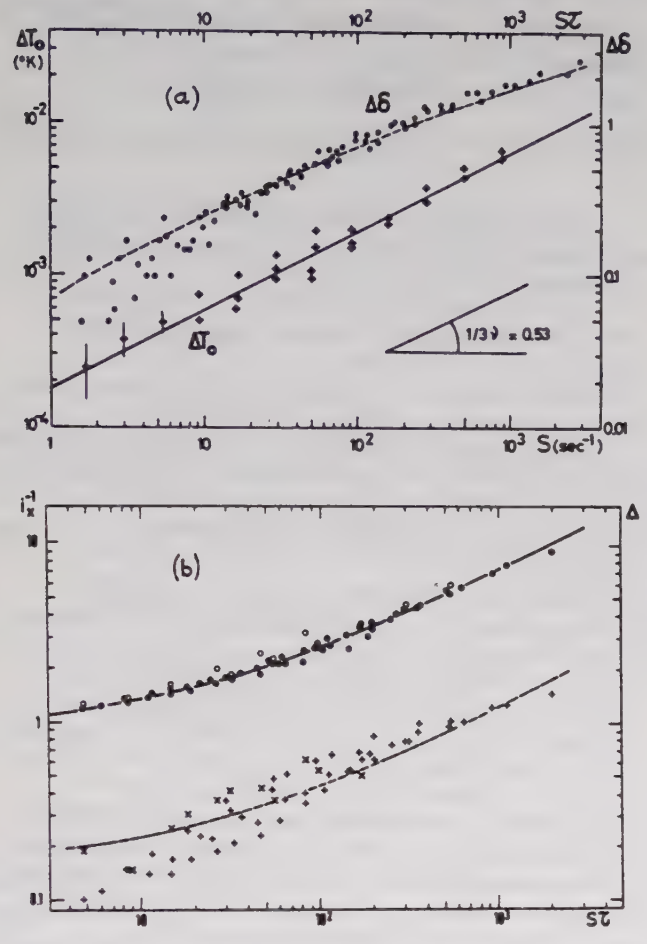


FIG. 2. (a) Lower (crosses), apparent decrease ΔT_0 of the critical temperature vs shear S, deduced from transmission measurements and compared to $T_1 S^{0.53}$. Upper (circles), turbidity change $\Delta\delta = \delta(T - T_c, 0) - \delta(T - T_c, S)$ vs the variable $S\tau$ where τ is the lifetime of fluctuations without shear. The dotted line is the calculated variation (see text). (b) Mean scattered intensity $\langle i \rangle^{-1} \simeq i_x^{-1}$ (circles) and anisotropy factor Δ (crosses) vs the reduced variable $S\tau$ at $q_1 = 1.82 \times 10^4$ cm^{-1} (full circles and upright crosses) and $q_2 = 2.86 \times 10^4$ cm^{-1} (open circles and tilted crosses). The full line represents a variation $(\xi/\xi')^2$ and the dotted line a variation $0.17(\xi/\xi')^2$ (see text).

or $\delta(T - T_c, 0) - \delta(T - T_c, S) = \Delta\delta$ shown in Fig. 2(a) is only a function of $S\tau$, as expected.[8]

In the temperature range studied $\tau \propto (T - T_c)^{4\nu B b}$ where $B = (\pi^3/\lambda_0^4)(\partial n^2/\partial c)^2 k_B T_c \chi_0 / 2K_0 \xi_0^2$. n is the refractive index. With use of the values of Ref. 7, $B \simeq 0.62$. From (i) and (ii) we deduce that

$$\delta(T - T_c, 0) - \delta(T - T_c + \Delta T_0, 0) = 4\nu B L_N [1 + \Delta T_0/(T - T_c)]$$

is a function of $S\tau$. S and τ being independent variables, we infer $\Delta T_0(S) = T_1 S^{1/3\nu}$,[9] with T_1 a constant. Figure 2(a) shows the close agreement between this relation and the experimental data, provided that $T_1 \simeq 1.8 \times 10^{-4}$ cgs. $\Delta\delta$ can be evaluated from $\Delta T_0(S)$, $\Delta\delta = 1.56 L_N [1 + T_1 (S\tau/A)^{1/3\nu}]$, and this formula can be compared to the data. In Fig. 2(a) the agreement is good if $T_1 \simeq 8 \times 10^{-5}$ cgs, which is a value of the same order of magnitude as that directly inferred from (i). We therefore have shown that the first effect of shear on critical fluctuations is to apparently change T_c by an amount $\Delta T_c = \Delta T_0 \propto S^{1/3\nu}$.

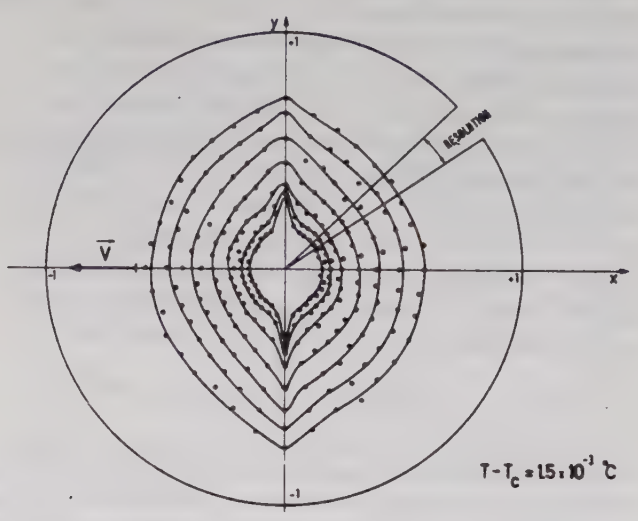


FIG. 3. Reduced intensity i (see text) in the x-y plane at constant light wave number $q_1 = 1.82 \times 10^4$ cm^{-1}, $T - T_c = 1.5 \times 10^{-3}$°C and for decreasing shear rates $S = 903$, 510, 288, 163, 92, 52, 29, and 0 sec^{-1}. The smallest curve corresponds to $S = 903$ sec^{-1}, and the circle of radius unity to $S = 0$.

We performed most of the experiments at the light-transfer wave vector $q_1 = 1.82 \times 10^4$ cm^{-1} ($\theta = 7°$). Another wave vector was investigated for sake of comparison: $q_2 = 2.86 \times 10^4$ cm^{-1} ($\theta = 11°$). Intensity measurements $I(T, S, \varphi, \vec{q})$ were compared to the value with $S = 0$ and corrected for turbidity effects. We consider the reduced intensity

$$i(T, S, \varphi, \vec{q}) = \frac{I(T, S, \varphi, \vec{q})}{I(T, 0, \varphi, \vec{q})} \frac{\tau(T, 0)}{\tau(T, S)}.$$

We will write $i_{x,y}$ when $\vec{q} = q_x$, q_y. Figure 3 shows that the mean scattered intensity decreases with increasing shear as expected from the turbidity results. Moreover, a noticeable anisotropy is detected which is sharply centered at $\varphi = \pi/2$ if the finite extent of scattering angle ($\delta\varphi \simeq 10°$) is taken into account. This allows simpli-

VOLUME 43, NUMBER 17 PHYSICAL REVIEW LETTERS 22 OCTOBER 1979

fications to be made for the mean scattered intensity at vector q: $\langle i\rangle \simeq i_x$. If we define an anisotropy factor $\Delta = i_y/i - 1$, Fig. 2(b) shows that both $\langle i\rangle$ and Δ are functions only of $S\tau$ and that they are at most weakly dependent on q. This result prevents us from comparing $\langle i\rangle$ to $(\xi'^2/\xi^2)[(1+q^2\xi^2)/(1+q^2\xi'^2)]$, where $\xi' = \xi(T')$ with $T' = T + T_1 S^{1/3\nu}$ since in the domain studied the ratio $(1+q^2\xi^2)/(1+q^2\xi'^2)$ is not a function of $S\tau$ only. So we simply tried to fit $\langle i\rangle^{-1}$ to $(\xi/\xi')^2$ and obtain

$$\langle i\rangle^{-1} \simeq i_x^{-1} \simeq \alpha^2 \frac{\xi^2}{\xi'^2} = \alpha^2\left[1 + \frac{T_1}{A^{1/3\nu}}(S\tau)^{1/3\nu}\right]^{2\nu},$$

where α^2 is adjustable. The agreement is good if $\alpha^2 = 1.15$. In the same way the anisotropy factor is seen to vary roughly as $\langle i\rangle^{-1}$ so that $\Delta/\langle i\rangle \simeq \text{const} \simeq 0.17$.

The product $S\tau$ has been found to be the only relevant scale of turbidity anomalies which lie in the region $S\tau > 1$. These anomalies are well explained by a reduction of the fluctuation size corresponding to an apparent change in T_c given by $\Delta T_0 = T_1 S^{1/3\nu}$. We measured $T_1 \simeq 1.8\times10^{-4}$ cgs and $1/3\nu \simeq 0.53$ in the range $S = 2$–1000 sec^{-1}. The mean reduced scattered intensity $\langle i\rangle$ varies correspondingly with the T_c change and is almost independent of q. An anisotropy (Δ) of the scattered light was detected. Both $\langle i\rangle$ and Δ are functions of $S\tau$ only in the range $S\tau = 5$–2000.

We thank P. Bergé for having suggested this work and J. L. Pichard, P. Bergé, and P. G. de Gennes for stimulating discussions.

---

[a]Present address: Laboratoire de Dynamique des Systèmes Réactifs, Centre St.-Jérome, Université de Provence, 13397 Marseille, France.

[1]See, for instance, H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1971).

[2]See, for instance, B. J. Berne and P. Pecora, *Dynamic Light Scattering* (Wiley, New York, 1976).

[3]J. Timmermans, *The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions* (Interscience, New York, 1953), Vol. 1.

[4]G. D'Arrigo, L. Mistura, and P. Tartaglia, J. Chem. Phys. 66, 80 (1977).

[5]K. Kawasaki, Ann. Phys. (N.Y.) 61, 1 (1970).

[6]E. D. Siggia, B. I. Halperin, and P. C. Hohenberg, Phys. Rev. B 13, 2110 (1976).

[7]See P. Calmettes, thesis, Université de Paris VI, 1978 (unpublished); P. Calmettes, I. Lagües, and C. Laj, Phys. Rev. Lett. 28, 478 (1972); P. Calmettes and C. Laj, Phys. Rev. Lett. 36, 1372 (1976).

[8]P. G. de Gennes, private communication.

[9]After we have completed this study, A. Onuki and K. Kawasaki informed us that they have theoretically investigated the same problem. They reach the same general conclusions. Their estimated value $T_1 \simeq 1.3 \times 10^{-4}$ compares favorably with our result.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE — LETTRES TOME 40, 1er NOVEMBRE 1979, PAGE L-565

Classification
Physics Abstracts
64.60 — 64.70J

Shear-induced transition to mean-field critical behavior

D. Beysens and M. Gbadamassi

DPh-G/PSRM, CEN-Saclay, B.P. nº 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(*Reçu le 2 juillet 1979, accepté le 20 septembre 1979*)

Résumé. — On utilise la diffusion de la lumière pour étudier l'influence d'un cisaillement S sur les fluctuations critiques (temps de vie τ) d'un mélange binaire (cyclohexane-aniline). Pour la 1re fois nous montrons expérimentalement que dans la région $S\tau > 1$ (i) la température critique est *réellement* changée $\Delta T_c(S) \propto S^{0.53 \pm 0.03}$ et (ii) la susceptibilité mesurée dans la direction de la vitesse passe en comportement de champ moyen. Ces points confirment à la fois la réduction et l'anisotropie des fluctuations induites par le cisaillement.

Abstract. — Light scattering was used to study the influence of a shear S on the critical fluctuations (lifetime τ) of a binary fluid (cyclohexane-aniline). For the first time we experimentally show that in the region $S\tau > 1$ (i) the critical temperature is *actually* changed $\Delta T_c(S) \propto S^{0.53 \pm 0.03}$ and (ii) the susceptibility measured in the flow direction crosses over to a mean-field behavior. These points confirm both the reduction and the anisotropy of the fluctuations induced by the shear.

In 1976, following a suggestion by P. Bergé, we started light scattering experiments concerning the influence of a shear flow on critical fluctuations. We have discovered [1] that when a binary mixture (cyclohexane-aniline) with concentration fluctuations of lifetime τ is submitted to a shear of rate S (s^{-1}), three striking features appear :

(i) An effect is visible and detectable only in the region $S\tau > 1$.

(ii) The turbidity decreases with increasing S *as if* the critical temperature T_c were lowered, so that $\Delta T_c(S) = T_c(0) - T_c(S) \propto S^{0.53}$.

(iii) A noticeable anisotropy with respect to the flow direction is seen in the scattered light, revealing a reduction of the fluctuations in the shear direction.

Subsequently Onuki and Kawasaki [2] (O. K.) have theoretically studied the same problem and reached the same general conclusions. In particular they have predicted that in the range $S\tau > 1$, (i) a real change in T_c would occur,

$$\Delta T_c(S) = \frac{T_c}{12}\left[\frac{5\,\pi\eta\xi_0^3}{kT}\right]^{1/3\nu} \cdot S^{1/3\nu}.$$

Here $\nu \simeq 0.63$ is the usual critical exponent of the correlation length in fluids, η is the viscosity of the mixture ($\simeq 1.78 \times 10^{-2}\ P_0$), ξ_0 is the correlation length factor ($\simeq 2.45 \times 10^{-8}$ cm) and T the absolute temperature ($\simeq T_c = 303$ K), (ii) the temperature dependence of the scattered intensity is expected to follow an unusual behavior, crossing over from a normal behavior $[T - T_c(0)]^{-\gamma}$, where $\gamma \simeq 1.24$, in the region $S\tau < 1$, to a mean-field behavior $[T - T_c(S)]^{-\gamma}$ with $\gamma' = 1$, in the region $S\tau > 1$.

In this paper we report the first experimental observation of these two points. We performed new experiments with the same set-up as previously described in ref. [1] : The shear flow was produced in a rectangular quartz pipe and the scattering volume, illuminated by a He-Ne laser, is situated close to a side wall where the velocity gradient is nearly constant. The corresponding shear varies during the run and follows the law $S(t) = S_M.\exp(-t/\tau_0)$ where $\tau_0 = 13$ s and $S_M = 1\,600\ s^{-1}$. The extra-heating due to the shear flow was shown to be lower than 0.1 mK and is thus negligibly small. The whole system is immersed in a water bath giving thermal stabilization $\pm$ 0.2 mK over more than one hour, as verified by a quartz thermometer.

We have studied both the transmitted and the scattered light intensities. By improving the reproductibility of our measurements it was no longer necessary to calibrate the measurements performed during the run (at shear S and temperature T) to the corresponding measurements performed at the end of the run when the flow is stopped (at shear $S = 0$ and the same temperature T).

1. T_c **change.** — By comparing the transmitted light intensities $\mathcal{T}$ with and without shear we have already deduced [1] an *apparent* T_c change. Indeed the simple change of $[T - T_c(0)]$ into $[T - T_c(S)]$ with

$T_c(S) < T_c(0)$ has shown that the transmitted light intensities with shear $\mathcal{T}[T - T_c(0), S]$ and without shear $\mathcal{T}[T - T_c(S), 0]$ match well within experimental uncertainties. We have thus deduced

$$\Delta T_c(S) = T_c(0) - T_c(S) \simeq (1.8 \pm 0.2)\, 10^{-4} \times S^{0.53 \pm 0.03}$$

which is in good agreement with the expected behavior calculated by O. K. :

$$\Delta T_c(S) \simeq 1.3 \times 10^{-4} \times S^{1/3\nu}. \qquad (1)$$

In order to assess the physical reality of this T_c change, we performed new transmission recordings at temperatures T *below* $T_c(0)$. The mixture was stirred before the run in order to keep it homogeneous before the shear was applied. Five different types of variations, as shown in figure 1, are evidenced :

(*a*) $T > T_S(S_M\, \tau = 1)$, where $\mathcal{T}$ is not effected by S.

(*b*) $T_S(S_M\, \tau = 1) > T > T_c(0)$, where $\mathcal{T}$ decreases when t increases and goes asymptotically to the equilibrium value.

(*c*) $T = T_c(0)$, where $\mathcal{T}$ decreases and goes asymptotically to zero.

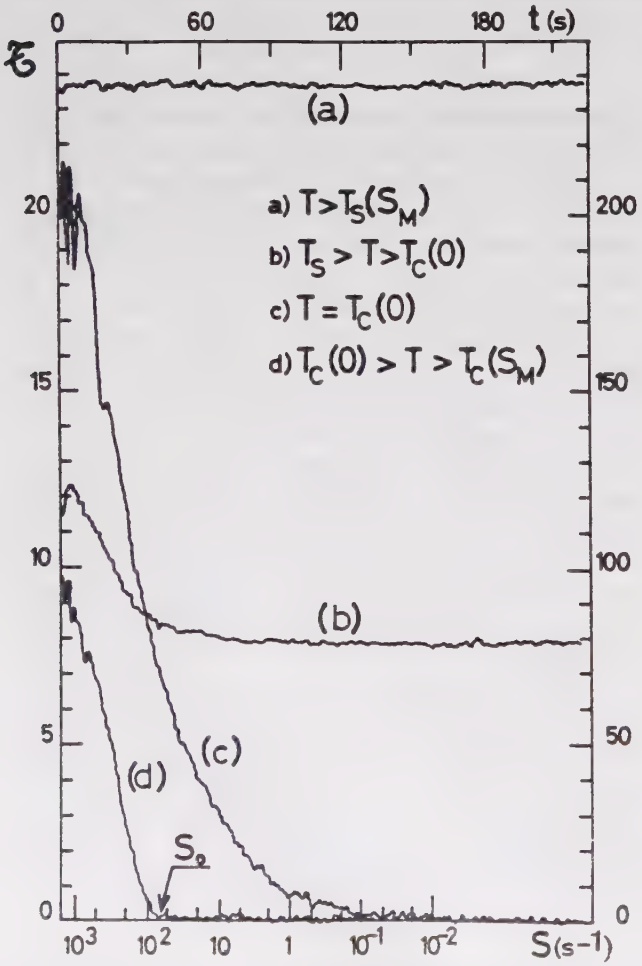


Fig. 1. — Behavior of the transmitted intensity $\mathcal{T}$ *versus* shear S or time $t \propto -\tau_0\, L_N(S/S_M)$ at different temperatures (see text). The right hand scale corresponds to (*a*, *b*), and the left hand scale to (*c*, *d*).

(*d*) $T_c(0) > T \geqslant T_c(S_M)$, where $\mathcal{T}$ falls abruptly to zero at the shear S_0.

(*e*) $T_c(S_M) > T$, where $\mathcal{T}$ remains equal to zero.

The value at which $\mathcal{T} = 0$ corresponds exactly to the beginning of the phase separating process. Consequently, the behavior of $\mathcal{T}$ in (*d*) shows unambiguously that the shear actually lowers T_c. It is therefore possible to deduce the variation of $\Delta T_c = T_c(0) - T$ with shear S_0 and compare the present results with our previous data.

Figure 2 shows the close agreement between these two determinations of $\Delta T_c(S)$. We checked moreover that the scattered light intensity exhibited no anomaly in the range $T_c(0) > T > T_c(S_0)$.

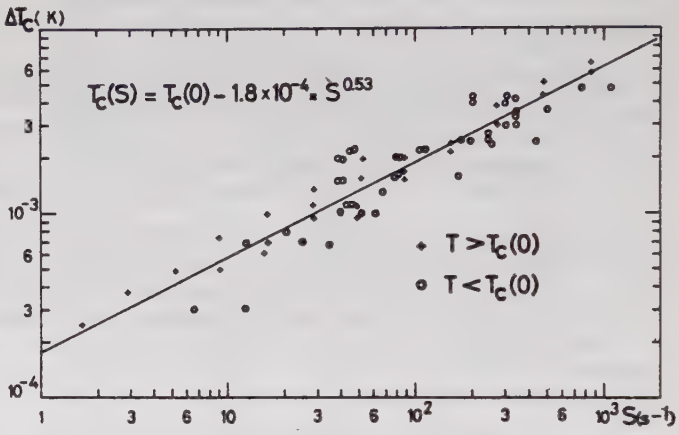


Fig. 2. — Critical temperature change *versus* shear S. + Already published data from the $\mathcal{T}$ variation above $T_c(0)$. ○ New data from the determination of S_0 below $T_c(0)$.

On the other hand, since the shear is seen to instantaneously change T_c, this could be developed as a new method for studying phenomena such as spinodal decomposition and the expected change in the coexistence curve, etc...

2. **Mean-field behavior.** — According to O. K. [2], in the temperature and shear regions where $S\tau > 1$, and for small transfer wavevector $\mathbf{k}$, the scattered intensity can be written as :

$$I_k^{-1} = AS^{(2\nu-1)/3\nu}\left[\frac{T - T_c(S)}{T_c}\right]^{\gamma'} + BS^{8/15}\,|k_x|^{2/5} + k^2 \qquad (2)$$

where $\gamma' = 1$.

k_x is the projection of $\mathbf{k}$ on the direction (X) of the flow.

$$A = \left(\frac{5\,\pi\eta}{kT}\right)^{(2\nu-1)/3\nu} \xi_0^{-1/\nu} \simeq 7.6 \times 10^{13}\ \text{c.g.s.}$$

and

$$B = \left(\frac{5\pi\eta}{kT}\right)^{8/15} \simeq 7.0 \times 10^{6}\ \text{c.g.s.}$$

We performed new experiments at small scattering angle ($\theta = 2°$, $k = 5\,200$ cm^{-1}). In the studied temperature, scattering angle, and shear domains, the k^2 term is negligible. The 2nd term in (2) (the anisotropy term), is weak but not negligible. It would of course be better to perform experiments with $k_x = 0$, i.e. perpendicular to the flow. In this case however the fluctuations of the scattered light are so intense and at so low a frequency that the accuracy of the data is not very high, which contrasts with the X direction where a Doppler effect takes place. We have thus performed the experiments only in the flow direction. Figure 3 represents a log-log plot of I *versus* $T - T_c(S)$ for different values of S. It is clear that the cross-over temperature $T_S(S)$ (where $S\tau = 1$) corresponds to a change of behavior. In figure 3 is also plotted the best fit of experimental results with $S = 0$, i.e. the usual variation for a fluid at equilibrium, $I_k^{-1} = (k^2 + \xi^{-2})^{1-\eta/2}$ where $\eta \simeq 0.031$ is the Fisher exponent and $\xi = \xi_0\left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\nu}$ is the correlation length. We have not been able to fit our data with the O. K. formula, due perhaps to the anisotropy term in (2) which seems to be lower than expected. This point needs further investigation. But it is clear that the temperature variation can be well described by the mean-field dependence, excepted for the highest shear values where a rounding-off begins to be visible (anisotropy term).

This is the first time to our knowledge that such a change in the behavior is seen in a critical system of dimensionality $d = 3$ and with a scalar ($n = 1$) order parameter. It is well known [3] that the mean-field behavior is relevant when the fluctuations of the order parameter (c) remain negligible with respect to its mean value. For small values of the wavevector k, and by simply assuming that the anisotropy due to the shear can be written as a series expansion in $k_x^p\, S^m$, the mean-field behavior would be evidenced if the contribution from the fluctuations is negligible, even at T_c, i.e. if $\int_0^{1/\xi_0} \frac{d^3k}{k_x^{2p}}$ remains finite, which is verified for $p < 3/2$. This condition is actually fulfilled as can be seen in ref. [1] when plotting from figure 2 $l_N\, I$ *versus* $l_N\, k_x$, leading to the conclusion that it is merely the reduction of the amplitude of the order parameter fluctuations which involves the mean-field behavior.

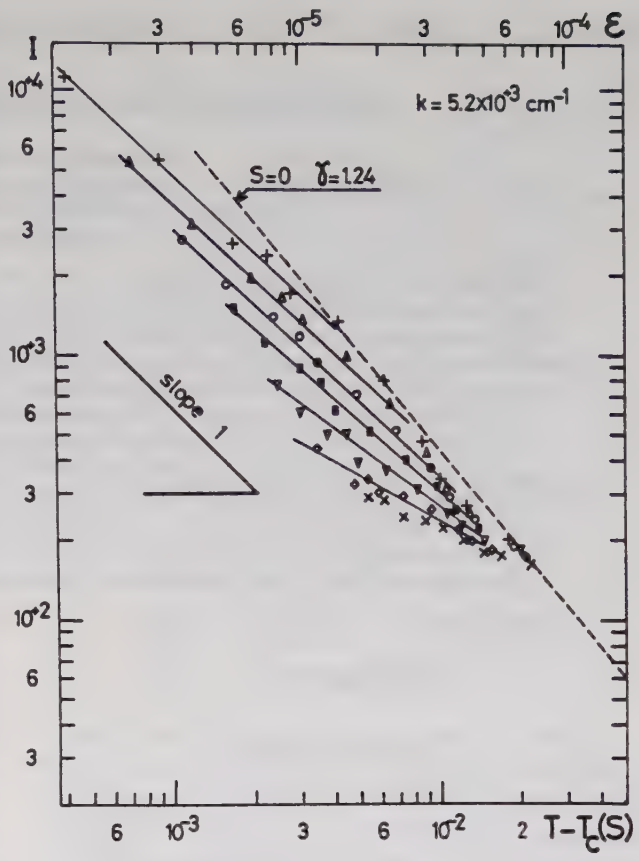


Fig. 3. — Scattered intensity I *versus* $T - T_c(S)$ at various shears S : × 903 s^{-1} ; ◇ 510 s^{-1} ; ▽ 288 s^{-1} ; ■ 163 s^{-1} ; ○ 92 s^{-1} ; △ 52 s^{-1} ; + 29 s^{-1}. The dotted line is the best fit to all experimental data obtained with $S = 0$, and corresponds to the normal behavior $\simeq (T - T_c)^{-1.24}$.

Conclusion. — When a shear flow is applied to a critical binary fluid ($n = 1$, $d = 3$), we have experimentally shown that the critical behavior is completely changed : the temperature of the phase separation process is lowered by an amount $\Delta T_c(S) \propto S^{0.53}$. The shear reduces the amplitude of the order parameter fluctuations while introducing an anisotropy. The mean-field behavior thus becomes relevant as shown by the susceptibility which is seen, in the region $S\tau = 1$, to cross over from an usual temperature dependence in fluids ($S\tau < 1$) with the exponent $\gamma = 1.24$, to a mean-field behavior ($S\tau > 1$) with the exponent $\gamma' = 1$.

Acknowledgments. — We are particularly indebted to P. Bergé and E. Brezin for fruitful discussions.

References

[1] Beysens, D., Gbadamassi, M. and Boyer, L., to appear in *Phys. Rev. Lett.*

[2] Onuki, A. and Kawasaki, K., to be published in *Ann. Phys.* (N-Y) ; *Progr. Theor. Phys. Supplement* ; *Phys. Lett. A.*

[3] See for instance Boccara, N., *Symétries Brisées* (Hermann, Paris) 1976.

PHYSICAL REVIEW A VOLUME 22, NUMBER 5 NOVEMBER 1980

Shear-induced effects on critical concentration fluctuations

D. Beysens and M. Gbadamassi

Commissariat a'l'Energie Atomique, Division de la Physique, Service de Physique du Solide et de Resonance Magnetique, Centre d'Etudes Nucléaire de Saclay, Boîte Postale N° 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Received 8 January 1980)

The effect of a shear flow on the critical behavior of a binary fluid (cyclohexane-aniline) has been investigated by light-scattering techniques. Turbidity and scattered-light-intensity measurements have been made, and the influence of all the independent parameters of the phenomenon were considered, i.e., temperature T, shear rate S, transfer wave vector $\vec{q}$ and its projection q_x along the flow direction X. The data support the Onuki-Kawasaki (OK) description, namely, (i) an effect exists only in the region $S\tau > 1$, with τ the lifetime of concentration fluctuation. (ii) The critical temperature T_c is lowered by the shear, so that $T_c = T_c(S) = T_c(0) - T_0 S^{\sigma_0}$, with $\sigma_0 = 1/3\nu$ and $\nu = 0.630$ the standard exponent of the correlation length in fluids. We find experimentally $T_0 = (1.8 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ and $\sigma_0 = 0.53 \pm 0.03$, to be compared with the OK values 1.28×10^{-4} and 0.529. (iii) The susceptibiltiy $\chi_{\vec{q}}$ shows an anisotropy versus X, and follows a mean-field behavior versus temperature. The OK dependence $\chi_{\vec{q}}^{-1} \nu \simeq AS^{\sigma_1}[T - T_c(S)]^{\gamma} + BS^{\sigma_2} q_x^{\omega} + q^2$ fits the data well, with $\sigma_1 \simeq 0.14 \pm 0.05$ [OK: $(2\nu - 1)/3\nu = 0.137$], $\gamma \simeq 1.00 \pm 0.06$ (OK: $\gamma = 1$), $\omega \simeq 0.40 \pm 0.05$ (OK: 2/5), except for σ_2, whose experimental value $\sigma_2 \simeq 1 \pm 0.15$ is about twice the OK value 8/15. Discrepancies of about a factor 2 are also found for the amplitudes A and B.

I. INTRODUCTION

Recently it has been both experimentally[1] and theoretically[2] discovered that critical fluctuations from a fluid could be strongly affected by small disturbances, such as shear flow. For obvious experimental reasons (infinite compressibility of pure fluids at T_c) only binary fluids near the liquid-liquid critical point (temperature T_c) were investigated. The order parameter in this case is the difference $c - c_c$ between the concentration c of one component and its critical value c_c. The concentration fluctuations increase near T_c, and the correlation length ξ and the osmotic susceptibility $\chi = (\partial c/\partial \mu)_{p,T}$ diverge. $\mu = \mu_1 - \mu_2$ is the difference between the chemical potential μ_1, μ_2 of the components, p is pressure, T is the absolute temperature. The lifetime τ of the fluctuations correspondingly increases and diverges at T_c.

We can intuitively predict the main characteristics of the effect of shear on these concentration fluctuations. With S the shear rate ($\sec^{-1}$):

(i) The effects will only be present in the region $S\tau > 1$. Indeed, only when the lifetime τ is longer than the typical time (S^{-1}) associated with shear will the fluctuations be able to "feel" the shear. A crossover is therefore expected to occur in the region $S\tau \simeq 1$, from a standard behavior ($S\tau < 1$) to a new behavior ($S\tau > 1$).

(ii) In the direction perpendicular to the flow, the correlations will tend to be suppressed by the shear. This means that the correlation volume is no longer isotropic, leading to an anisotropy in the susceptibility.

(iii) This reduction of the correlation extent is connected to a change in the critical temperature. If $T_c(0)$ is the point where the fluctuations size diverges without shear, the effect of shear when $T = T_c(0)$ would prevent the correlation length from being infinite. The system would thus remain at a finite distance $T - T_c(S)$ from the new critical temperature $T_c(S)$.

These phenomenological predictions have been already verified by light-scattering techniques,[1] together with a less straightforward deduction concerning the effect of anisotropy which leads, as in dipolar ferromagnetics,[3] to a crossover in the region $S\tau \simeq 1$ from a standard susceptibility behavior [$\chi_q \propto (T - T_c)^{-12/4}$, $S\tau < 1$] to a mean-field behavior [$\chi_q \sim (T - T_c)^{-1}$, $S\tau > 1$]. Also, the fact that the susceptibility and thus the scattered light intensity varied with shear was used to obtain an instantaneous mapping of the shear distribution for any geometrical configuration of the flow.[4]

From a theoretical point of view, Onuki and Kawasaki (OK) have derived nearly identical general conclusions, using a renormalization-group approach. More precisely, they predicted:

(i) An effect visible in the region $S\tau > 1$. This leads to the temperature condition $T < T_s$, with

$$T_s = T_c[1 + (5\pi\eta\xi_0^3/kT_c)^{1/3\nu} S^{1/3\nu}]. \quad (1)$$

Here ξ_0 is the amplitude of the correlation length $\xi = \xi_0[(T - T_c)/T_c]^{-\nu}$ with $\nu \simeq 0.630$,[5] η is the shear visocity of the system, and k the Boltzmann constant. The expression used for the fluctuation lifetime was

$$\tau = 5\pi\eta\xi^3/kT.$$

(ii) A lowering of the critical temperature

 © 1980 The American Physical Society

$$T_c(S) - T_c(0) \simeq \tfrac{1}{12}[T_c(0) - T_s]. \qquad (2)$$

(iii) An anisotropy with respect to the flow direction (X axis) of the susceptibility $\chi_{\vec{q}}$ in the q space, which would follow a mean-field behavior versus $T - T_c(S)$:

$$\chi_{\vec{q}}^{-1} = AS^{(2\nu-1)/3\nu}\{[T - T_c(S)]/T_c\}^{\gamma'} + BS^{8/15}|q_x|^{2/5} + q^2, \qquad (3)$$

where $\gamma' = 1$, $A = (5\pi\eta/kT_c)^{(2\nu-1)/3\nu}\,\xi_0^{-1/\nu}$, and $B = (5\pi\eta/kT_c)^{8/15}$.

In the following sections we will present light-scattering experiments carried out in a critical mixture submitted to shear rates ranging from 0 to 1000 sec.$^{-1}$. We investigated both the transmission coefficient $\mathcal{T}$ of the light through the sample, connected to the integrated susceptibility $l_N\mathcal{T} \simeq \simeq \int \chi_{\vec{q}} \cdot d\vec{q}$, and the scattered-light intensity $I_{\vec{q}} = \chi_{\vec{q}}$, versus the four independent parameters of the phenomenon: temperature T, shear S, modulus of the transfer wave vector $|\vec{q}|$, and the component q_x along the flow direction.

II. EXPERIMENTAL

The binary mixture used was the well-known cyclohexane-aniline system. Aniline was purified by fractioned distillation; cyclohexane was of spectroscopic grade. The experimental mass fraction of aniline $C = 0.4700 \pm 4 \times 10^{-4}$ was close to the critical composition (47% in weight).[6] The mixture was frozen in a special glass cell [Fig. 1(a)] which was sealed under vacuum.

The shear flow is produced in a rectangular quartz pipe C as shown in Fig. 1(b), whose dimensions in Cartesian axes $OXYZ$ are $L_x = L = 15$ cm, $a_Y = a = 0.3$ cm, $b_Z = b = 0.5$ cm. O is the center of symmetry and OY the vertical direction. This pipe C is set horizontal and, during the run, the liquid flowed along the X axis through C from a graduated cylindrical reservoir A (with a maximum fluid height difference $H_0 = 7.0$ cm) into another reservoir B.

At the end of the run some liquid remained in C so that all experiments performed with or without shear could be directly compared under exactly the same geometrical and temperature conditions. The cell was fixed on a wheel which could rotate, enabling the vessel A to be refilled at the end of the run. A mechanical locking system ensured that the pipe C returned to the same position for each run. A tube with a valve served to refill A while an extra tube served to equalize the pressures when flow took place from A to B or from B to A. This precaution was found to be necessary, as initial experiments

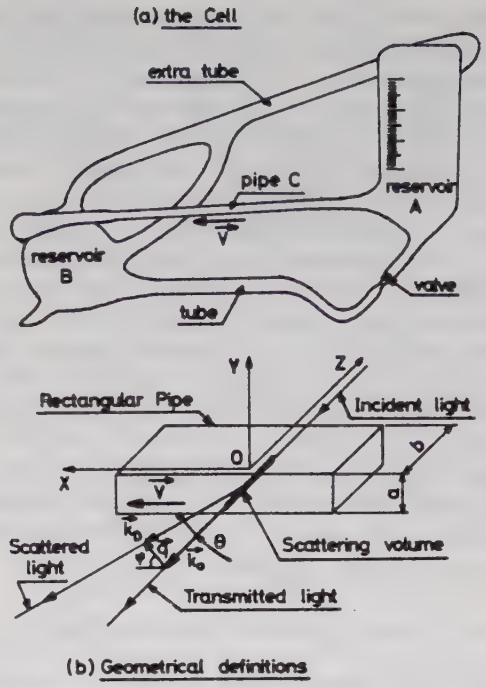


FIG. 1. (a) Cell used to produce the flow. The cell can rotate around the center of C in the plane of A and B (see text). (b) Scattering geometry. O is the center of symmetry of the pipe.

carried out without this extra tube showed anomalous phenomena due to temperature variations associated with adiabatic pressure variations.

The whole apparatus was immersed in a large water bath where it could be seen through a double window. The thermal stabilization was $\pm 2 \times 10^{-4}$ °C over more than one hour, as verified by a quartz thermometer. A laser beam ($\lambda_0 = 6328$ Å, diameter $\phi_0 = 0.35$ mm) directed parallel to the horizonal Z axis enters the pipe C at $X = 0$, $Y = Y_0 = 0.1$ cm, $Z = -0.25$ cm, as verified by a cathetometer. A lens centered on the beam images the scattering volume on the photomultiplier pinhole. The lens supports an off-center pinhole, providing a choice of scattering angle $\theta = (\vec{K}_D, \vec{K}_0)$, where $\vec{K}_0$ is the incident-light wave vector (OZ) and $\vec{K}_D$ is the scattering wave vector. When rotating the pinhole around the laser beam, θ or $|\vec{q} = \vec{K}_D - \vec{K}_0|$ remains constant while the azimuthal angle $\varphi = (\vec{q}, \vec{V})$ varies [see Fig. 1(b)]. Here $\vec{V}$ is the flow velocity vector, parallel to OX. We experimentally checked that for small scattering angles as considered the (vertical) polarization of the laser beam does not modify the scattered intensity distribution which remains isotropic in the XY plane.

In order to determine the velocity V, we used three methods:

1. *Measurement of the time variation of the*

liquid volume in A. For this, we recorded the liquid height H in A versus time t after the start of the run (Fig. 2). The following variation was found: $H = H_0 \exp(-t/t_0^{(1)})$ with $H_0 = 7.0$ cm and $t_0^{(1)} = 13.1$ sec. We thus deduced the mean velocity $\bar{V}$ in C, the ratio S_A/S_C of the cross-section area of A and C being known ($S_A/S_C = 128$): $\bar{V}_{(1)} = \bar{V}_{(1)}^0 \exp(-t/t_0^{(1)})$ with $V_{(1)}^0 = (H_0/t_0^{(1)})(S_A/S_C) \simeq 68$ cm/sec.

2. A calculation using a Poiseuille velocity distribution. For simplification, we assumed that the actual mean velocity was not too far from the mean velocity $\bar{V}_{(2)}$ in a cylindrical pipe of diameter $\phi \sim 0.4$ cm. For a liquid with density $\rho = 0.87$ g cm^{-3},[6] with viscosity $\eta \simeq 1.8\,c$P (Ref. 7) flowing in a capillary of length $L_x = 15$ cm, $\bar{V}_{(2)} = \bar{V}_{(2)}^0 \times \exp(-t/t_0^{(2)})$, with $\bar{V}_{(2)}^0 = \rho g \phi^2 H_0/32\,\eta L_x \simeq 110$ cm/sec. The exponential variation is due to the proportionality which exists between the velocity and the volume variation of liquid:

$$S_C\,\bar{V}_{(2)} = S_A \frac{dH}{dt} \Rightarrow H(t) = H_0 \exp\left(-\frac{t}{t_0^{(2)}}\right)$$

with $t_0^{(2)} = (S_A/S_C)\,32\,L_x\eta/\rho g\phi^2 \simeq 8.0$ sec. This value is of the same order of magnitude as the experimental value $t_0^{(1)} = 13.1$ sec.

3. A laser Doppler velocimetry determination at the precise point where the measurements are to be performed. The Doppler effect, which is related to the mean velocity of the fluctuations, gives rise to a broad spectrum when the light scattered from the volume at $Y = Y_0 = 0.1$ cm is detected in the X direction. The linewidth of this homodyne spectrum is related to the mean velocity $V_{(3)}$ of the flow at this point. In fact, a well-defined cutoff frequency is present, which allows $V_{(3)}$ to be easily determined. Figure 2 shows that

$$V_{(3)}(t, Y_0) = V_{(3)}^0(Y_0) \exp(-t/t_0^{(3)})$$

with $V_{(3)}^0(Y_0) = 93$ cm/sec and $t_0^{(3)} = t_0^{(1)} = 13.1$ sec. Assuming a Poiseuille parabolalike velocity distribution, the mean velocity in the pipe can be estimated to $\bar{V}_{(3)}^0 = V_{(3)}^0(Y_0)/2[1 - (2Y_0/a)^2 = 84$ cm/sec. The estimations of $\bar{V}_0^{(1)}$ (68 cm/sec) and $\bar{V}_0^{(2)}$ (110 cm/sec) are not very far from this experimental determination.

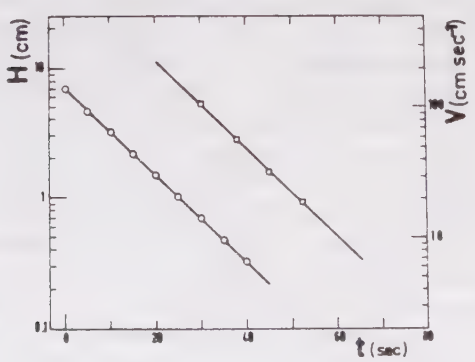


FIG. 2. Time variation of the liquid height H in A and of the mean velocity $\bar{V}$ at the measurement point (semi-log plot).

We then infer the Reynolds number $\mathcal{R}(t) = aV_{(3)}(t, Y_0)/\nu_0$ where $\nu_0 = \eta/\rho \simeq 2 \times 10^{-2}$ stokes[7] is the kinematic viscosity. The maximum value $\mathcal{R}(0) \simeq 1400$ shows that turbulence is never reached. Nevertheless, we verified that all experiments which were started at various values of $\mathcal{R}(0)$ (i.e., various heights in A) gave equivalent results.

The length l at which the parabolic velocity distribution is obtained within 1% is $l(t) = 0.03a\mathcal{R}(t) \simeq 13 \exp(-t/t_0)$ cm. At any time $t > 5$ sec the Poiseuille distribution is therefore established in the measurement region. Therefore the velocity at the measurement point can be approximated by

$$V(X, Y, Z, t) \simeq V(t, Y_0) = 2\bar{V}_0[1 - (2Y_0/a)^2]\,e^{-t/t_0}.$$

Here the influence of the velocity gradient parallel to OZ has been neglected. In fact, the corresponding gradients are smaller [ratio $(b/a)^2 \simeq 3$], and are not well defined since they are integrated over all the scattering volume. Moreover, the influence of this particular velocity gradient can be suppressed when imaging only the center of the scattering volume.

The shear at $Y = Y_0$ can therefore be deduced

$$S(Y_0 \pm \tfrac{1}{2}\phi_0, t) = \frac{dV}{dY}(Y_0 \pm \tfrac{1}{2}\phi_0, t) = (1600 \pm 280)\,e^{-t/t_0}.$$

The calculated uncertainty is due to the finite diameter ϕ_0 of the laser beam in the direction Y, as verified in Ref. 4 where the mapping of the shear was performed.

The lifetime of the concentration fluctuations in real space, i.e., at $q\xi \sim 1$ and without shear is $\tau = E(T - T_c)^{-3\nu}$ where $\nu = 0.63$ and $E = 5\pi\eta\,\xi_0^3\,T_c^{3\nu}/kT^{6.9} = 4.8 \times 10^{-6}$ cgs using the values $\xi_0 = 2.45$ Å,[10] $T_c = 303$ K, and $\eta = 1.78$ cP.[7] For experimental values $T - T_c > 1 \times 10^{-3}$ C, then $\tau < 2.2$ sec. In these time intervals the velocity distribution varies by less than a few percent in C.

The extra heating due to the shear flow can be estimated as follows: The power dissipated in a volume element is proportional to S^2 through the viscosity. With C_p the specific heat,

$$C_p \frac{\Delta T}{\Delta t} = \eta S^2.$$

During the run, the spurious heating occurs over the length $\frac{1}{2} L_x$, i.e., during the time $\Delta t = L_x/$

$2V(t, Y_0) \simeq 8L_x/S$. For time intervals lower than the thermal diffusivity time $a^2/D \sim 100$ sec ($D \sim 10^{-3}$ cm^2 sec^{-1} in liquids is the thermal diffusivity coefficient) the heat has not enough time to diffuse, and the adiabatic temperature increase can be evaluated as

$$\Delta T \simeq 8\eta L_x S/C_p .$$

Thus ΔT is proportional to S. Measurements were performed for $t > 5$ sec, or $S < 900$ sec^{-1}. In liquids, $C_p \sim 4 \times 10^7$ erg, and therefore $\Delta T < 5.10^{-5}$ K, and it is completely negligible.

The contribution of multiple scattering[11] is also negligible, considering the small dimensions of the capillary tube. This has been verified by looking at the illuminated volume, and checking that light scattered from outside the volume remains negligible. Finally, the gravitationally induced gradients do not have enough time to take place,[12] and are thus also negligible.

III. RESULTS

The experimental results are concerned with the following points:

1. The critical temperature change $T_c = T_c(S)$.
2. The crossover temperature $T_s = T_s(S)$.
3. The variation of the susceptibility $\chi_{\vec{q}}$ vs q_x at two different constant values of the modulus $|\vec{q}|$ and for various shears.
4. The variation of $\chi_{\vec{q}}$ vs $|q|$ for various shears.
5. The variation of χ_{q_Y} vs T and S for two different constant values of the modulus $|\vec{q}|$.

The variation of the susceptibility in the shear direction (Y) is not reported here, owing chiefly to the lack of accuracy. Experiments are in progress concerning this point. The transmitted light intensity was used chiefly for studying point 1 and the scattered-light intensity $I_{\vec{q}}$ for points 2 to 5.

1. T_c change. The critical temperature can be defined as the temperature at which $\chi_{\vec{q}}$ diverges, i.e., τ vanishes. In Fig. 3 are reported the experimental variations of τ versus shear rate S at various temperatures. Different behaviors summarized in this Fig. 3 have been evidenced:

(a) The introduction of shear has no influence for $T > T_s(S_M)$, which is the crossover temperature T_s corresponding to the maximum shear S_M.

(b) When $T < T_s$ (S_M), the shear is seen to increase the transmission and therefore to lower the susceptibility. This suggests that the critical temperature could be a function of shear, $T_c = T_c(S)$.

(c) When $T = T_c(0)$ (the critical temperature at equilibrium) τ goes asymptotically to zero.

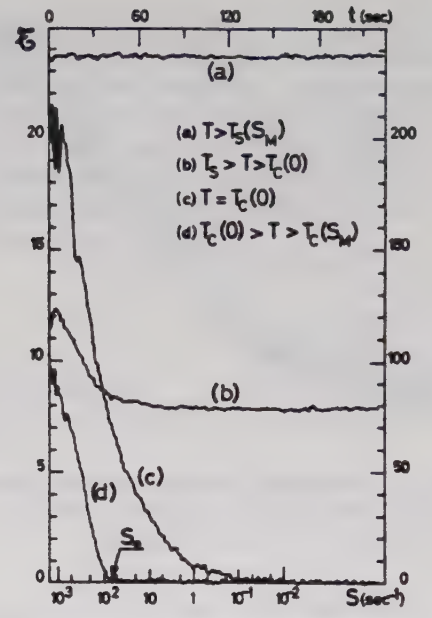


FIG. 3. Behavior of the transmitted intensity (arbitrary units) versus shear S or time $t \propto - t_0 \, l_M \, (S/S_M)$ at different temperatures (see text). The right-hand scale corresponds to (a), (b) and the left-hand scale to (c), (d).

(d) When $T_c(0) > T > T_c(S_M)$, i.e., when the run is started at a temperature slightly lower than $T_c(0)$, the transmission behaves as in (b), i.e., as in the one-phase region. A new critical temperature $T_c(S)$ is thus evidenced. The transmission goes to zero for the shear S_0, revealing the critical temperature under shear S_0: $T = T_c(S_0) = T_c(0) - \Delta T_c(S_0)$. We noticed that the scattered-light intensity diverged for the same temperature T at the same shear S_0, with $\chi_{q_Y} \gg \chi_{q_X}$, indicating that the first stage of the phase-separating process could occur in stripes parallel to the flow velocity. This is an interesting phenomenon, in accordance with the OK predictions,[2] and which we intend to study more carefully.

From Fig. 3 we can infer the variations of τ vs $T - T_c(0)$ at various shears (Fig. 4). A striking feature is that a mere change in T_c is sufficient to reduce all the data on the single equilibrium curve, i.e., $\tau[T - T_c(0), S] \simeq \tau[T - T_c(S), 0]$. This allows the variation of $\Delta T_c(S) = T_c(0) - T_c(S)$ to be evidenced.

In Fig. 5 are reported the variations of the change in T_c with S, evaluted in two different ways, first from Fig. 4 as we have just noted, and second from Fig. 3(d) using $T_c(S_0)$. A close agreement exists between these two kinds of determinations. The simple power law

$$\Delta T_c(S) = T_0 S^{\sigma_0}$$

is seen to hold, with

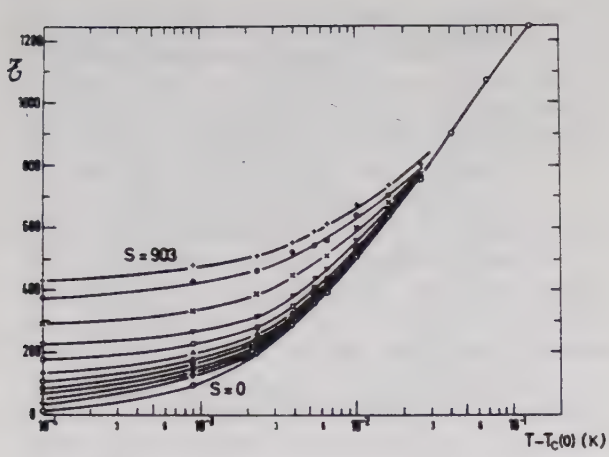


FIG. 4. Transmitted intensity (arbitrary units) versus $T - T_c(0)$ at decreasing shear rates $S = 903$, 510, 288, 163, 92, 52, 29, 16, 9.5, 5, 3, 0 sec^{-1}.

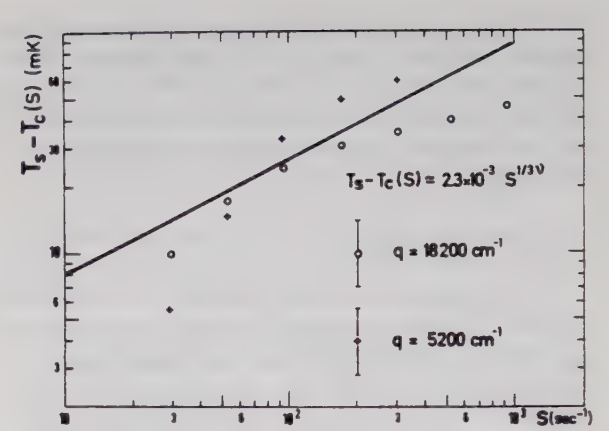


FIG. 6. Crossover temperature variation with shear S, from the scattered intensity data of Figs. 10 and 11. The straight line corresponds to a power law with an imposed exponent $\frac{1}{3}\nu = 0.53$.

$$T_0 = (1.8 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ cgs}$$

and

$$\sigma_0 = 0.53 \pm 0.03.$$

These experimental values have to be compared to the OK calculation [formulas (1) and (2)]: $\sigma_0 = \frac{1}{3}\nu = 0.529$ and $(T_0)_{OK} = \frac{1}{12} T_c (5\pi\eta\, \xi_0^3/kT_c)^{1/3\nu} = 1.28 \times 10^{-4}$ cgs, using the numerical values of Sec. II. The agreement between these two sets of values is quite good.

2. The crossover temperature. In order to determine the temperature T_s below which the shear affects the fluctuations, it was found to be more reliable to use the scattered-intensity data (Figs. 10, 11) rather than the transmission data of Fig. 3. In these figures, the change of behavior is clearly evidenced and two scattering angles (wave vectors $q = 18\,200$ and 5200 cm^{-1}) were investigated.

The corresponding variation $\Delta T_s(S) = T_s(S) - T_c(S)$ is reported versus S in Fig. 6. Large uncertainties related to the crossover phenomenon itself prevents any convincing determination of amplitudes or exponents being made. Nevertheless, assuming the OK variation $T_s(S) = 13\ T_0\, S^{1/3\nu}$ and fitting the data with the imposed value $\frac{1}{3}\nu = 0.529$, we found $T_0 \simeq 1.8 \times 10^{-4}$ to be compared with 1.8×10^{-4} experimentally found with the T_c change, and 1.28×10^{-4} from OK. The agreement is remarkably good with the determination of T_0 from $T_c(S)$.

3. Susceptibility anisotropy with respect to the flow direction: $\chi_q(\vec{q}_x/|\vec{q}|)$. Besides the T_c change, the most striking feature of the shear-induced effect is the anisotropy of the scattered light, and therefore of the susceptibility with respect to the flow direction. Figure 7 shows that the susceptibility is decreased in the direction X, revealing

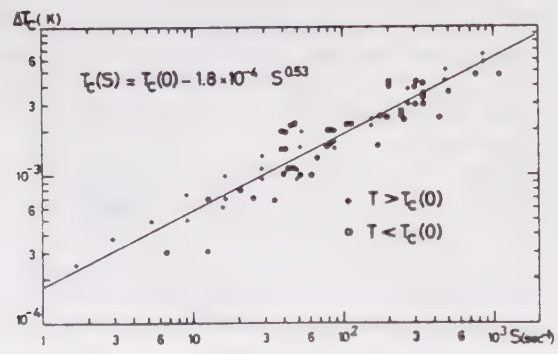


FIG. 5. Critical temperature change versus shear S. + From the variation of the transmission above $T_c(0)$ (Fig. 4); ○ from the determination of S below $T_c(0)$ (Fig. 3).

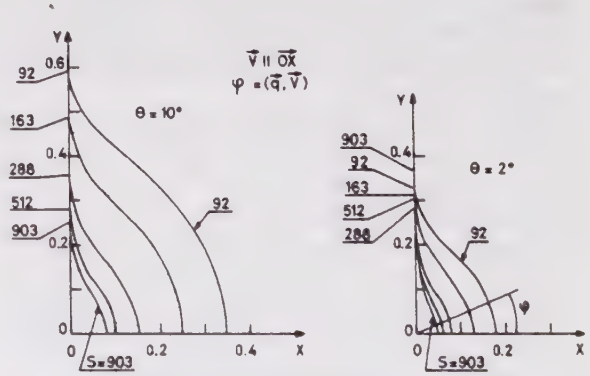


FIG. 7. Reduced scattered intensity $\chi_q(T, S)/\chi_q(T, 0)$ in the XY plane at $T - T_c(0) = 1.5$ mK (compensated from the transmission), and at two scattering angles $\theta = 2°$ and $10°$ ($q = 5200$ and $26\,000$ cm^{-1}). Polar coordinates have been used. Shear rates were $S = 903$, 512, 288, 163, and 92 sec^{-1}. The best fits to experimental data were used (see Tables I and II) with the exponent X_3 imposed at the OK value $\frac{2}{5}$.

a considerable reduction of the correlation length in the shear direction Y. We notice that the effect increases with increasing shear and decreasing scattering wave vector.

Two scattering angles were carefully investigated, with a good angular resolution: $\theta_1 = 10° \pm 2$ min 30 sec and $\theta_2 = 2° \pm 12$ min, corresponding to $q_1 = 26\,000 \pm 100$ cm^{-1} and $q_2 = 5200 \pm 500$ cm^{-1}.

We will write $\Delta T(0) = T - T_c(0)$.

The anisotropy in formula (3) is determined by the q variation of the 2nd term. Two numerical calculations can be made, first by simply substituting the numerical values in (3) (OK), or second, by taking into account the results (i.e., T_c) of the transmission data (OK expt). With $\varphi = (\vec{q}, \vec{V})$, this gives:

$$\chi_q^{-1} = X_1 + X_2 |\cos\varphi|^{X_3} ,$$

$$q_1 = 26\,000 \text{ cm}^{-1} : X_1 \text{ (OK)} = 2.28 \times 10^{11} S^{0.14} [\Delta T(0) + 1.3 \times 10^{-4} S^{0.53}] + 6.74 \times 10^8 ,$$

$$X_1 \text{ (OK expt)} = 2.53 \times 10^{11} S^{0.14} [\Delta T(0) + 1.8 \times 10^{-4} S^{0.53}] + 6.74 \times 10^8 ,$$

$$X_2 \text{ (OK)} = 4.02 \times 10^8 S^{0.53} ,$$

$$X_2 \text{ (OK expt)} = 5.71 \times 10^8 S^{0.53} ,$$

$$X_3 \text{ (OK)} = X_3 \text{ (OK expt)} = \tfrac{2}{3} ;$$

$$q_2 = 5200 \text{ cm}^{-1} : X_1 \text{(OK)} = 2.28 \times 10^{11} S^{0.14} [\Delta T(0) + 1.3 \times 10^{-4} S^{0.53}] + 2.70 \times 10^7 ,$$

$$X_1 \text{ (OK expt)} = 2.53 \times 10^{11} [\Delta T(0) + 1.8 \times 10^{-4} S^{0.53}] + 2.70 \times 10^7 ,$$

$$X_2 \text{ (OK)} = 2.11 \times 10^8 S^{0.53} ,$$

$$X_2 \text{ (OK expt)} = 3.00 \times 10^8 S^{0.53} ,$$

$$X_3 \text{ (OK)} = X_3 \text{ (OK expt)} = \tfrac{2}{3} .$$

The experimental temperature difference is $\Delta T(0) = 1.5 \times 10^{-3}$ K for all data. The value X_1 (OK) and X_1 (OK expt) are close together, so that in Tables I and II where the values of the ratio X_2/X_1 are listed for various shears we report only the mean value

$$X_2/X_1 = \tfrac{1}{2}[(X_2/X_1)_{\text{OK expt}} + (X_2/X_1)_{\text{OK}}] \pm \tfrac{1}{2}[(X_2/X_1)_{\text{OK expt}} - (X_2/X_1)_{\text{OK}}] .$$

Also reported are the results concerning the experimental data. A program of statistical refining

TABLE I. Fit of χ_q^{-1} to $X_1 + X_2 |\cos\varphi|^{X_3}$ for $q = 5200$ cm^{-1} and $T - T_c(0) = 1.5$ mK ($\tau \simeq 1$ sec). $(X_2/X_1)_{\text{OK}}$ is the amplitude expected from the OK theory. Brackets indicate that in the fit the parameter was held constant at the quoted value.

S (sec^{-1}) or $S\tau$	X_3	X_2/X_1	$(X_2/X_1)_{\text{OK}}$	Q	$\sigma(\chi_q)$ %
903	0.36 ± 0.05		2.07 ± 0.01	0.92	28
	(0.40)			0.903	28
510	0.30 ± 0.05		2.08 ± 0.01	0.71	23
	(0.40)	12 ± 10		0.65	23
288	0.25 ± 0.04		2.05 ± 0.03	0.67	21
	(0.40)	4.8 ± 2.7		0.56	21
163	0.20 ± 0.04		1.98 ± 0.05	0.64	19
	(0.40)	2.2 ± 1.1		0.53	20
92	0.14 ± 0.04		1.88 ± 0.08	0.66	18
	(0.40)	1.1 ± 0.6		0.55	18
52	0.10 ± 0.04		1.74 ± 0.09	0.71	17
	(0.40)	0.6 ± 0.4		0.63	18
29	0.07 ± 0.03		1.56 ± 0.10	0.74	15
	(0.40)	0.3 ± 0.2		0.70	16
16	0.05 ± 0.03		1.38 ± 0.10	0.87	14
	(0.40)			0.84	14.5

TABLE II. Fit of χ_q^{-1} to $X_1 + X_2 |\cos\varphi|^{X_3}$ for $q = 26\,000$ cm^{-1} and $T - T_c(0) = 1.5$ mK ($\tau \simeq 1$ sec). $(X_2/X_1)_{OK}$ is the amplitude expected from OK theory. Brackets indicate that in the fit the parameter was held constant at the quoted value.

S (sec^{-1}) or $S\tau$	X_3	X_2/X_1	$(X_2/X_1)_{OK}$	Q	$\sigma(\chi_q)$ %
903	0.52 ± 0.12	2.8 ± 0.8	3.45 ± 0.05	0.72	12.2
	(0.40)	3.4 ± 0.7		0.69	12.2
510	0.52 ± 0.14	2.24 ± 0.6	3.3 ± 0.1	0.80	12.5
	(0.40)	2.74 ± 0.6		0.75	12.7
288	0.64 ± 0.18	1.5 ± 0.4	3.1 ± 0.1	0.996	11
	(0.40)	1.90 ± 0.35		0.87	11.5
163	0.9 ± 0.2	1.1 ± 0.2	2.8 ± 0.2	0.99	9.8
	(0.40)	1.3 ± 0.3		0.75	10.5
92	1.5 ± 0.5	1.0 ± 0.2	2.5 ± 0.2	0.96	8.7
	(0.40)	0.9 ± 0.2		0.61	9.9
52	2.0 ± 1.0	0.73 ± 0.2	2.1 ± 0.2	0.98	7.3
	(0.40)	0.54 ± 0.15		0.59	8.8
29	3.2 ± 1.6	0.65 ± 0.2	1.8 ± 0.2	0.97	6.3
	(0.40)				
16	3.8 ± 1.8	0.53 ± 0.16	1.45 ± 0.15	0.88	5.5
	(0.40)				

(M. Tournarie[13]) has been used, giving the standard error $\sigma(\chi_q)$ and a "quality coefficient" Q which measures the contribution of the statistical error to the total error. $Q = 1$ when no systematical distortions to the fit exist and Q drastically decreases if there are systematic distortions.

The data (noncorrected for the transmission) were fitted to the following variation:

$$\chi_q^{-1} = X_1 + X_2 |\cos\varphi|^{X_3} ,$$

with X_i the adjustable parameters. In a first step, all parameters were set free, so that both X_3 and X_2/X_1 could be compared to the OK values. Results are summarized in Tables I and II. In Fig. 8 are reported the log-log variations of χ_q vs $\cos\varphi$ for the various shears and the two values of q.

For X_3, we see that the experimental values are close to $\frac{2}{5}$ for the highest shears ($X_3 = 0.52 \pm 0.12$ for $S = 903$ sec^{-1}, $q = 26\,000$ cm^{-1}, $X_3 = 0.36 \pm 0.05$ for $S = 903$ sec^{-1}, $q = 5200$ cm^{-1}). When the shear decreases, X_3 increases for the higher q value ($X_3 = 3.8 \pm 1.8$, $S = 16$ sec^{-1}, $q = 26\,000$ cm^{-1}) but decreases for the lower q value ($X_3 = 0.05 \pm 0.03$, $S = 16$ sec^{-1}, $q = 5200$ cm^{-1}). The amplitude ratio X_2/X_1 is well defined only for the highest $q = 26\,000$ cm^{-1}. Its order of magnitude is correct for all shears, and agrees well with the OK value for the highest shears [$S = 903$ sec^{-1}, $X_2/X_1 = 2.8 \pm 0.8$ $(X_2/X_1)_{OK} = 3.45 \pm 0.05$].

In order to have a better determination of the amplitudes, we next impose X_3 to its OK value. The highest q, with the highest shears, gives the better agreement [$q = 26\,000$ cm^{-1}, $S = 903$ sec^{-1}, $X_2/X_1 = 3.4 \pm 0.7$, $(X_2/X_1)_{OK} = 3.45 \pm 0.05$]. In all cases the order of magnitude is correct. For the lowest q, a rather good agreement is obtained for the mean shears, the highest shears giving rise to an undetermined value [$q = 5200$ cm^{-1}, $S = 163$ sec^{-1}, $X_2/X_1 = 2.2 \pm 1.1$, $(X_2/X_1)_{OK} = 1.98 \pm 0.05$].

4. *Variation of χ_{qx} with $|\vec{q}|$.* Following formula (3), the same kind of variation as in point 3 should be found when $|q|$ is varied from 3900 to 23 400 cm^{-1}. We consider the experimental data concerning the scattered intensity in the flow direction, where the influence of q is preponderant. Moreover, in this direction, the Doppler effect very efficiently filters the intensity fluctuations. Here also, the intensity data are not corrected for transmission, so that the shear variation of χ_q cannot be determined.

The (OK) and (OK expt) formulations can be written as:

$$\chi_q^{-1} = X_1 + X_2 q^{X_3} + X_4 q^2 ;$$

$$(X_1/X_4)_{OK} = 2.28 \times 10^{11} S^{0.14} [\Delta T(0) + 1.3 \times 10^{-4} S^{0.53}] ,$$

$$(X_2/X_4)_{OK\ expt} = 2.53 \times 10^{11} S^{0.14} [\Delta T(0) + 1.8 \times 10^{-4} S^{0.53}] ,$$

$$(X_2/X_4)_{OK} = 6.90 \times 10^{6} S^{0.53} ,$$

$$(X_2/X_4)_{OK\ expt} = 9.79 \times 10^{6} S^{0.53} ,$$

$$X_3(\mathrm{OK}) = X_3(\mathrm{OK\ expt}) = \tfrac{2}{5} .$$

The experiments were carried out at $\Delta T(0) = 3.7 \times 10^{-3}$ K and in the flow direction where $q_x = q$. The data (Fig. 9) were fitted to the same expression, where X_i are the adjustable parameters.

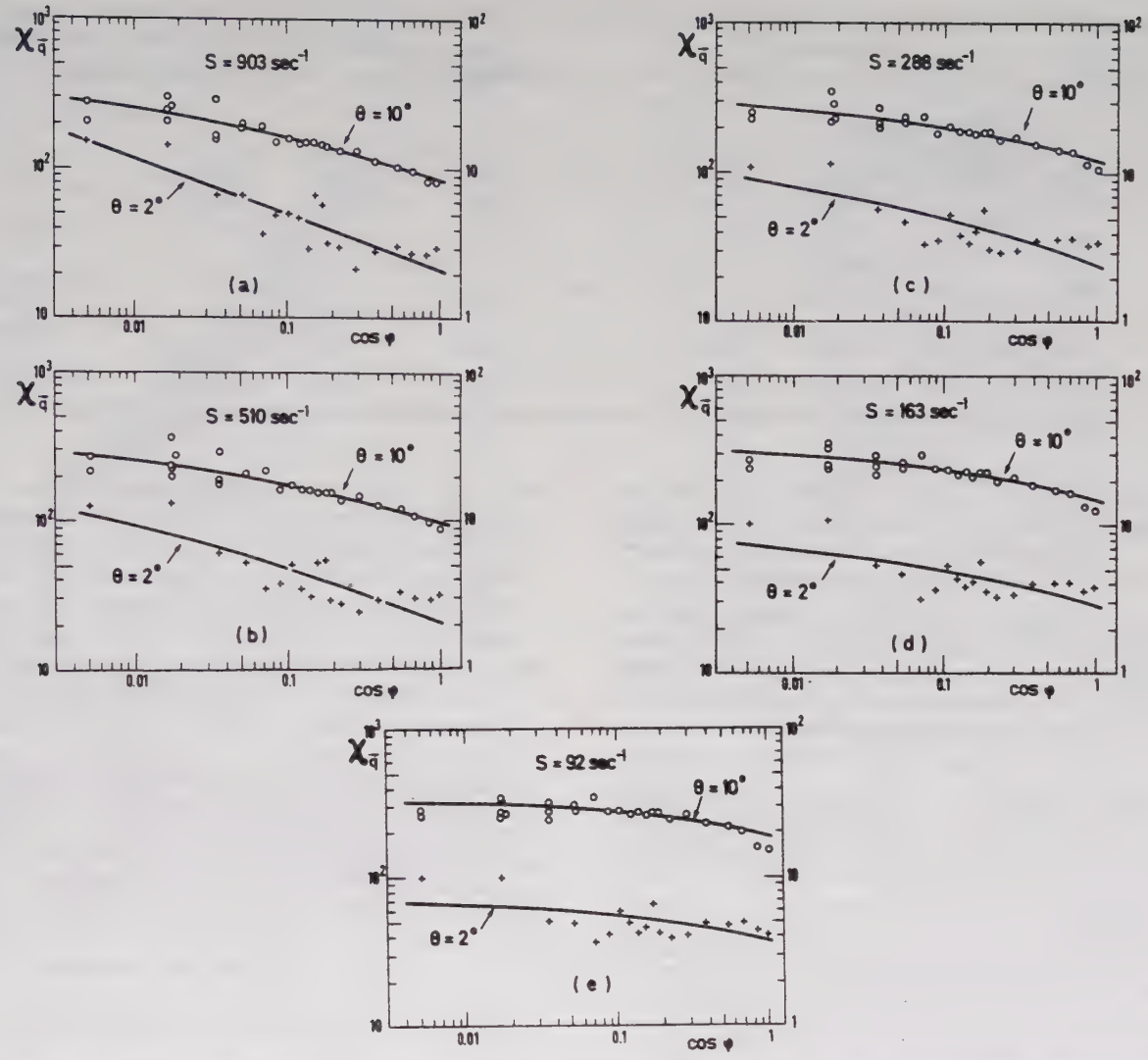


FIG. 8. (a)–(e). Scattered intensity $\chi_{\vec{q}}$ vs cos φ [$\varphi = (\vec{q}, \vec{V})$] at $T - T_c(0) = 1.5$ mK, in a log-log plot, and at the scattering angles $\theta = 10°$ ($q_2 = 26\,000$ cm^{-1}) (right-hand scale) and $\theta = 2°$ ($q_1 = 5200$ cm^{-1}) (left-hand scale). Lines correspond to the fits from Tables I and II with the exponent X_3 imposed at the OK value $\frac{2}{3}$.

TABLE III. Fit of χ_q^{-1} to $X_1 + X_2 q_X^{X_3} + X_4 q^2$ for $T - T_c(0) = 3.7$ mK and $q = q_X$ ranging from 3900 to 23 400 cm^{-1}. Parentheses indicate that in the fit the parameter X_3 was held constant at the quoted value.

S (sec^{-1})	X_1	X_2	X_3	X_4	Q	$\sigma(\chi_q)$ %
903	$(1.65 \pm 1.34) \times 10^{-2}$	$(3.1 \pm 18) \times 10^{-5}$	0.74 ± 0.6	$(1.1 \pm 42) \times 10^{-12}$	0.534	2.0
	$(2.85 \pm 2.7) \times 10^{-3}$	$(9.9 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	(0.40)	$(2.0 \pm 0.6) \times 10^{-12}$	0.543	2.1
510	$(1.3 \pm 3.6) \times 10^{-4}$	$(1.16 \pm 0.24) \times 10^{-3}$	0.38 ± 0.02	$(2.8 \pm 8) \times 10^{-14}$	0.587	4.0
	$(1.8 \pm 2) \times 10^{-3}$	$(9.3 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	(0.40)	$(2.7 \pm 7) \times 10^{-14}$	0.568	4.0
288	$(1.3 \pm 4.3) \times 10^{-4}$	$(1.0 \pm 0.17) \times 10^{-3}$	0.38 ± 0.018	$(2.8 \pm 10) \times 10^{-14}$	0.631	3.2
	$(1.6 \pm 1.4) \times 10^{-3}$	$(8.0 \pm 3.6) \times 10^{-4}$	(0.40)	$(2.8 \pm 8) \times 10^{-14}$	0.609	3.2
163	$(7.9 \pm 6.5) \times 10^{-3}$	$(1.6 \pm 3.2) \times 10^{-4}$	0.5 ± 0.2	$(3 \pm 11) \times 10^{-14}$	0.758	3.6
	$(3.0 \pm 2.5) \times 10^{-3}$	$(6.2 \pm 0.8) \times 10^{-4}$	(0.40)	$(1.8 \pm 5) \times 10^{-12}$	0.841	3.9
92	$(11 \pm 3.5) \times 10^{-3}$	$(3.2 \pm 6.6) \times 10^{-5}$	0.6 ± 0.2	$(3 \pm 17) \times 10^{-14}$	0.641	3.1
	$(6 \pm 2) \times 10^{-3}$	$(4.2 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	(0.40)	$(4.3 \pm 4) \times 10^{-12}$	0.704	3.4
52	$(11 \pm 2) \times 10^{-3}$	$(8 \pm 16) \times 10^{-6}$	0.75 ± 0.2	$(3 \pm 20) \times 10^{-14}$	0.439	2.4
	$(7.7 \pm 1.7) \times 10^{-3}$	$(2.9 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	(0.40)	$(5 \pm 3) \times 10^{-12}$	0.520	2.7
29	$(8.6 \pm 26) \times 10^{-3}$	$(3.2 \pm 53) \times 10^{-4}$	0.35 ± 1.5	$(9.6 \pm 10) \times 10^{-12}$	0.341	1.4
	$(9.5 \pm 1.3) \times 10^{-3}$	$(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	(0.40)	$(9 \pm 2) \times 10^{-12}$	0.331	1.7

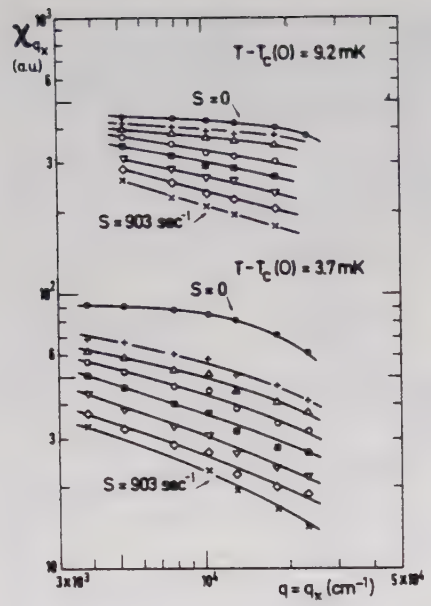


FIG. 9. Scattered intensity in the flow direction $\chi_{\vec{q}}$ vs $\vec{q}$ with $\vec{q}$ parallel to OX. Data are not corrected for the transmission. Two temperatures are reported. The analysis is made in Tables III and IV. The shear rates are: $S = 0$, 29. 52, 92, 163, 288, 510, 903 sec^{-1}.

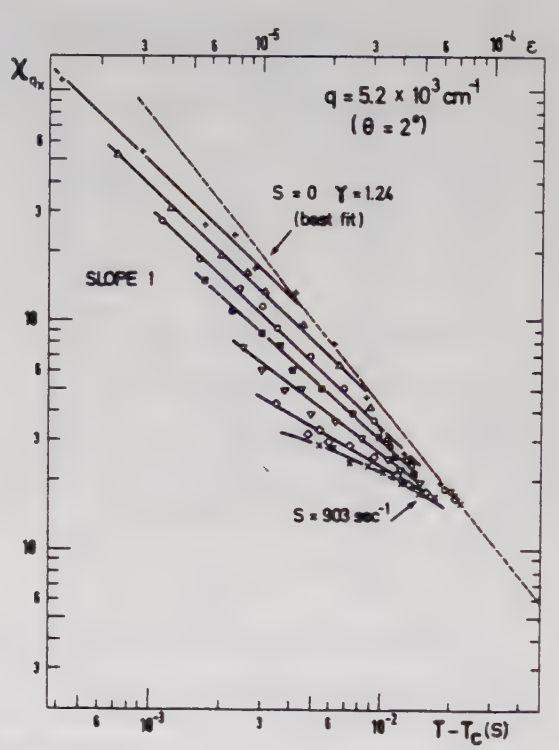


FIG. 10. Scattered intensity in the flow direction χ_{q_x} vs $T - T_c(S)$ at various shears (see caption of Fig. 9) for $q = 5200$ cm^{-1}. The dotted line is the best fit to all experimental data obtained with $S = 0$, and corresponds to the normal behavior $\simeq (T - T_c)^{-1.24}$. These data have been analyzed in Table V.

Table III summarizes the results. The exponent X_3 is rather well determined for shears 510 and 288 sec^{-1}: $X_3 = 0.38 \pm 0.02$, to be compared to the OK value: $\frac{2}{5}$.

The other shears also gave values which are compatible with this determination, but no amplitudes could be extracted. So we fixed X_3 at the value $\frac{2}{5}$ and again fitted the results. Table IV shows that the accuracy is sufficient only for four values of shear. All the results agree with OK within the experimental errors. Here also, the mean value between OK and OK expt has been reported, the higher values corresponding to OK expt.

Other data, which are not reported here, and which concern the temperature difference $\Delta T(0) = 9.2 \times 10^{-3}$ K, support the same general conclusions, although with a lower accuracy.

TABLE IV. Amplitude ratios from Table III with X_3 imposed at the value 0.40. The values OK quoted are deduced from the Onuki-Kawasaki theory.

S	X_2/X_1 (10^{-2})	$(X_2/X_1)_{OK}$ (10^{-2})	X_2/X_4 (10^8)	$(X_2/X_4)_{OK}$ (10^8)
903			5 ± 2	3.07 ± 0.53
92	7 ± 3.5	3.71 ± 0.70	1 ± 1	0.919 ± 0.016
52	4 ± 2	2.65 ± 0.25	0.58 ± 0.46	0.677 ± 0.0117
29	2.0 ± 0.7	2.76 ± 0.25	0.20 ± 0.09	0.347 ± 0.086

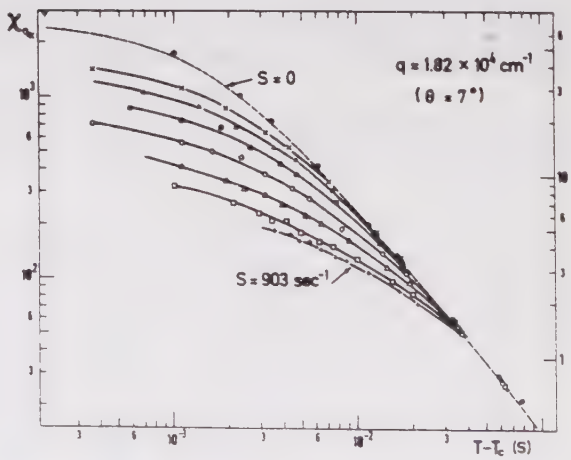


FIG. 11. Scattered intensity in the flow direction χ_{q_x} vs $T - T_c(S)$ at various shears (see caption of Fig. 9) for $q = 18\,200$ cm^{-1}. The dotted line corresponds to $S = 0$ and behaves as $\simeq \{\xi_0^2[(T - T_c)/T_c]^{+1.24} + q^2\}^{-1}$. These date have been analyzed in Table VI.

TABLE V. Fit of $\chi_{q_1 X}^{-1}$ to $X_1\,[T - T_c(S)]^{X_2} S^{X_3} + X_4 S^{X_5} + X_6$ for $q_1 = 5200\ \mathrm{cm}^{-1}$. Brackets indicate that in the fit the parameter was held constant at the quoted value.

Determination of	X_1 (10^{-6})	X_2	X_3	X_4 (10^{-7})	X_5	X_6 (10^{-3})	Q	$\sigma(\chi_q)$ %
≃ all free	8 ± 2	1.12 ± 0.05	(0.14)	7.0 ± 5.5	1.22 ± 0.12	1.6 ± 100	0.873	8.7
	8 ± 2	1.11 ± 0.08	0.14 ± 0.05	6.8 ± 6	1.22 ± 0.13	(0)	0.874	9
exponent X_2	3.3 ± 1.7	1.3 ± 0.1	(0.14)	272 ± 56	(0.533)	1 ± 30	0.386	12
exponents X_3, X_5	9.7 ± 1.2	(1.0)	0.216 ± 0.003	2.6 ± 0.5	1.33 ± 0.04	1.3 ± 60	0.880	9.2
exponent X_5	13.1 ± 0.3	(1.0)	(0.14)	2.6 ± 0.2	1.38 ± 0.02	1 ± 40	0.845	9.8
amplitudes	15 ± 1	(1.0)	(0.14)	107 ± 45	(0.533)	0.9 ± 20	0.243	11

5. Temperature and shear variation of $\chi_{q_1 X}$. The temperature dependence of the susceptibility in the flow direction has been investigated at various shears and for two values of q (scattering angles 2° and 7°). The data are corrected for the shear dependence of the transmission (Fig. 4). Figure 10 (small $q_1 = 5200\ \mathrm{cm}^{-1}$) clearly shows a change of behavior in the region where $T \sim T_s$, that is, $\chi_{q_1 X}$ varies as $[T - T_c(S)]^{-\gamma}$ with $\gamma = 1.24$ the standard value in fluids when $T > T_s$, whereas it varies as $[T - T_c(S)]^{-\gamma'}$ with $\gamma' \simeq 1$ the meanfield exponent, when $T < T_s$. This is not so clear in Fig. 11 where we report $\chi_{q_2 X}$ for a bigger $q_2 = 18\,200\ \mathrm{cm}^{-1}$, due to the standard rounding off when $q\xi > 1$.

We fitted the data in the region $T < T_s$ to the following OK variation [formula (3)] where X_i are the adjustable parameters:

$$\chi_{q_1 X}^{-1} = X_1 [\Delta T_c(S)]^{X_2} S^{X_3} + X_4 S^{X_5} + X_6 .$$

The results of the fit are reported in Tables V (q_1) and VI (q_2). For both wave vectors it was quite impossible to obtain determined X_i values when all parameters were set free. So we decided to impose the exponent X_3 which is expected to be very small from OK (0.14). For the lowest wave vector q_1 used, where X_6 is expected to be very small, we also tried a fit with $X_6 = 0$.

The temperature-dependent exponent is seen to have the mean-field value 1.12 ± 0.05 or 1.11 ± 0.08 (q_1) and 0.984 ± 0.068 (q_2). The weak exponent X_3 is determined when $X_6 = 0$ is imposed, $X_3 = 0.14 \pm 0.05$ (q_1), in close agreement with the OK value; but the shear dependence exponent X_5 is found to be about twice the expected value 0.533, $X_5 = 1.22 \pm 0.12$ (q_1) and 0.84 ± 0.14 (q_2). We will discuss the amplitudes X_1, X_4, X_6 below.

We next tried to increase the accuracy of X_2 by fixing both exponents X_3 and X_5 to their OK values; but the statistical quality of these fits was not very good, showing systematic discrepancies (q_1: $Q = 0.386$ with $\sigma = 12\%$; q_2: $Q = 0.569$ with $\sigma = 6\%$), especially for q_1. So this improvement is rather delusive and the values found, 1.3 ± 0.1 (q_1) and 1.04 ± 0.04 (q_2), are not very reliable.

The next step was to fix X_2 to the mean-field value and determine both X_3 and X_5, or X_5 alone with X_3 fixed. X_3 was found to be not very far from the value predicted by OK (0.14): $X_3 = 0.216 \pm 0.003$ (q_1) and 0.23 ± 0.05 (q_2). The X_5 exponent is

TABLE VI. Fit of $\chi_{q_2 X}^{-1}$ to $X_1\,[T - T\,(S)]^{X_2} S^{X_3} + X_4 S^{X_5} + X_6$ for $q_2 = 18\,200\ \mathrm{cm}^{-1}$. Brackets indicate that in the fit the parameter was held constant at the quoted value.

Determination of	X_1 (10^{-5})	X_2	X_3	X_4 (10^{-5})	X_5	X_6 (10^{-4})	Q	$\sigma(\chi_q)$ %
≃ all free	2.3 ± 0.7	0.984 ± 0.068	(0.14)	1.2 ± 1.1	0.84 ± 0.14	2.9 ± 1.3	0.872	6
exponent X_2	1.8 ± 0.3	1.04 ± 0.04	(0.14)	8.7 ± 0.4	(0.533)	$(1.5 \pm 90)10^{-5}$	0.569	6
exponents X_3, X_5	1.4 ± 0.4	(1.0)	0.23 ± 0.05	1.5 ± 1.5	0.80 ± 0.15	3.5 ± 1.4	0.803	5
exponent X_5	2.15 ± 0.05	(1.0)	(0.14)	1.3 ± 0.6	0.84 ± 0.08	2.9 ± 0.7	0.871	6
amplitudes	2.17 ± 0.07	(1.0)	(0.14)	8.4 ± 0.25	(0.533)	$(1.4 \pm 75)10^{-5}$	0.533	6

TABLE VII. Principal results concerning the temperature change $\Delta T_c(S) = T_c(S) - T_c$ and the susceptibility $\chi_q^{-1} = AS^{\sigma_1}[\Delta T_c(S)]^{\gamma} + BS^{\sigma_2} q_x^{\omega} + q^2$ (see text). Parentheses indicate the OK values.

Critical temp. change $\Delta T_c(S) = -T_0 S^{\sigma_0}$		Anisotropy term $BS^{\sigma_2} q_x^{\omega}$			Temperature term $AS^{\sigma_1}[\Delta T_c(S)]^{\gamma}$		
Exponent	Amplitude	Exponents		Amplitude	Exponents		Amplitude
σ_0 (0.529)	T_0 (1.28×10^{-4})	σ_2 (0.533)	ω (0.400)	B (6.85×10^6)	σ_1 (0.137)	γ (1.00)	A/B (1.10×10^7)
0.53 ± 0.03 [a]	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ [a]	1.22 ± 0.12 [j]	0.36 ± 0.05 [b]	$(13 \pm 5) \times 10^6$ [l]	0.14 ± 0.05 [l]	1.12 ± 0.05 [n]	$(0.40 \pm 0.03) \times 10^7$ [p]
		0.84 ± 0.14 [k]	0.30 ± 0.05 [c]		0.23 ± 0.05 [m]	0.984 ± 0.068 [o]	
			0.52 ± 0.12 [d]				
			0.52 ± 0.14 [e]				
			0.64 ± 0.18 [f]				
			0.38 ± 0.02 [g]				
			0.38 ± 0.018 [h]				

[a] From transmission measurements of Sec. III, point 1.
[b] From Table I, $S = 903$ sec^{-1}, $q = 5200$ cm^{-1}.
[c] From Table I, $S = 510$ sec^{-1}, $q = 5200$ cm^{-1}.
[d] From Table II, $S = 903$ sec^{-1}, $q = 26\,000$ cm^{-1}.
[e] From Table II, $S = 510$ sec^{-1}, $q = 26\,000$ cm^{-1}.
[f] From Table II, $S = 288$ sec^{-1}, $q = 26\,000$ cm^{-1}.
[g] From Table III, $S = 510$ sec^{-1}.
[h] From Table III, $S = 288$ sec^{-1}.
[i] From Table IV, $S = 903$; $\omega = 0.40$ imposed.
[j] From Table V, all free.
[k] From Table VI, all free.
[l] From Table V, all free but $X_6 = 0$.
[m] From Table VI, X_3, X_5 imposed.
[n] From Table V, all free.
[o] From Table VI, all free.
[p] From Table VI, X_2, X_3, X_5 imposed.

again found to be larger than the OK value (0.533): $X_5 = 1.38 \pm 0.02$ (q_1) and 0.84 ± 0.08 (q_2).

For the amplitude ratios X_1/X_6, X_4/X_6, or X_4/X_1, we found only one value which is determined: $X_4/X_1 = 3.9 \pm 0.3$ (q_2, exponents X_2, X_3, X_5 imposed), which is to be compared with 1.54(OK value) and 1.94(OK expt value).

IV. CONCLUSION

In Table VII are summarized all our results concerning the transmission data and their relation to the T_c change, together with the scattered intensity data and their connection to the susceptibility behavior of the system. The influence of the wave vector of the fluctuations, the direction of flow, the amplitude of shear, and the distance to the critical temperature were investigated.

The agreement with OK theory is generally very good, especially for the T_c change, the q variation of the susceptibility and its temperature dependence, where clearly a mean-field behavior is evidenced. An exception concerns the shear variation of the anisotropy term, whose exponent is found to be high compared to the expected value.

We did not investigate in detail the susceptibility in the shear direction, owing to lack of accuracy. Experiments are in progress concerning this particular point which, when completed, will provide information concerning the dynamic of the shear-modified fluctuations through the power spectrum of the scattered light.

ACKNOWLEDGMENTS

It is a pleasure to thank P. Bergé for fruitful discussions and A. Onuki and K. Kawasaki for having communicated their preprints and for very interesting discussions.

[1](a) D. Beysens, M. Gbadamassi, and L. Boyer, Phys. Rev. Lett. 43, 1253 (1979); (b) D. Beysens and M. Gbadamassi, J. Phys. (Paris) Lett. 40, L 565 (1979); (c) D. Beysens, in *Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems*, *NATO Report*, 1979, edited by T. Riste (Plenum, New York, 1980).

[2]A. Onuki and K. Kawasaki, (a) Ann. Phys. 121, 456 (1979); (b) Progr. Theor. Phys. Suppl. 64, 436 (1978); (c) Phys. Lett. A 72, 233 (1979).

[3]J. Als Nielsen and R. J. Birgeneau, Am. J. Phys. 45, 554 (1977).

[4]D. Beysens and M. Gbadamassi, Phys. Lett. 77A, 171 (1980).

[5]J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, Phys. Rev. Lett. 39, 95 (1977).

[6]J. Timmermans, *Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions* (Interscience, New York, 1953), Vol. I; D. Atack and O. K. Rice, Disc. Trans. Farad. Soc. 23, 2428 (1953).

[7]G. d'Arrigo, L. Mistura, and P. Tartaglia, J. Chem. Phys. 66, 80 (1977).

[8]K. Kawasaki, Ann. Phys. (New York) 61, 1 (1970).

[9]E. D. Siggia, B. I. Halperin, and P. C. Hohenberg, Phys. Rev. B 13, 2110 (1976).

[10]See P. Calmettes, thesis, Paris, 1978, Université P.M. Curie (unpublished); P. Calmettes, I. Lagües, and C. Laj, Phys. Rev. Lett. 28, 478 (1972); P. Calmettes and C. Laj, *ibid.* 36, 1372 (1976).

[11]See, for instance, D. Beysens and G. Zalczer, Opt. Commun. 26, 172 (1978).

[12]See, for instance, (a) S. C. Greer, T. E. Block, and C. M. Knobler, Phys. Rev. Lett. 34, 250 (1975); and (b) M. Giglio and A. Vendramini, *ibid.* 35, 168 (1975).

[13]M. Tournarie, J. Phys. (Paris) 30, 47 (1969).

VOLUME 47, NUMBER 12 PHYSICAL REVIEW LETTERS 21 SEPTEMBER 1981

Shear-Induced Birefringence in Critical Mixtures

D. Beysens and M. Gbadamassi
Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France
(Received 25 June 1981)

A large birefringence δn has been discovered in the critical binary fluids nitrobenzene–n-hexane and isobutyric-acid–water submitted to a shear flow (rate S). In agreement with the Onuki and Kawasaki theory, two typical regions are in evidence: (i) strong shear, where $\delta n \sim S^{1/3}$ and is temperature independent; (ii) weak shear, where $\delta n \sim S$ and varies strongly with temperature. Moreover, this effect confirms the contribution of fluctuations to the critical anomaly of the refractive index in fluids at equilibrium, and could become a new tool for studying critical phenomena.

PACS numbers: 64.70.Ja, 78.20.Fm

In the phase transition area, critical binary fluids belong to the universality class of fluids, where the order parameter (the concentration c) is a scalar $n=1$ and where the space dimensionality $d=3$.[1,2] The refractive index (n) of such fluids has been expected for a long time to exhibit some anomalies δn near the critical point,[3,4] which can be described as the sum of several contributions. The first derives directly from the density behavior and is therefore connected to the specific-heat divergence.[1,2] It behaves as $t^{1-\alpha}$, where $\alpha \simeq 0.11$ is the universal exponent,[2] and $t=(T-T_c)/T_c$ is the reduced temperature with $T=T_c$ the critical temperature. The second contribution comes from the important fluctuations of the order parameter and involves behavior both in $t^{1-\alpha}$ and in $t^{-\nu}$.[3,4] Until the present time, only a refractive index variation in $t^{1-\alpha}$ has been experimentally observed.[5] There is no evidence of the other behavior,[6] presumably because its amplitude is very small compared to the background part. However, as recently proposed by Onuki and Kawasaki (OK),[7] this $t^{-\nu}$ contribution should lead to a large birefringence effect in a fluid submitted to a shear flow. In this paper we report experimental evidence of such a flow birefringence in the nitrobenzene–n-hexane and isobutyric-acid–water systems. Apart from a check of the existence of a fluctuation contribution to the refractive index anomaly, we will see that this effect could provide a new tool for studying critical properties of fluids.

The influence of a shear flow on critical fluctuations is now well established both experimentally[8] and theoretically.[9] A strong shear renders the fluctuations anisotropic, which leads to a large birefringence effect. According to OK,[7] two different behaviors can be easily determined through a region where the fluctuations begin to "feel" the shear, i.e., where the condition $S\tau=1$ is fulfilled. Here S is the rate of shear ($\sec^{-1}$) and τ the lifetime of fluctuations.

In region I where $S\tau<1$, the fluctuations are weakly affected by the shear, and all the thermodynamic and correlation properties are those of the fluid at equilibrium. The birefringence is characterized by its principal axes at 45° from the flow, and the amplitude of the effect δn varies with t and the rate of shear: $\delta n = ASt^{-\gamma}G(X)$. A is connected to the viscosity η, to the refractive index n, to the derivative $(\partial n^2/\partial c)_{p,T}$ where p is the pressure, and to the order-parameter susceptibility which in binary fluids is the osmotic compressibility[1] $(\partial\mu/\partial c)^{-1} = [(\partial\mu/\partial c)_{p,T}{}^0]^{-1} t^{-\gamma}$:

$$A = (\tfrac{3}{64}\pi n^3)(\partial n^2/\partial c)_{p,T}{}^2 \eta [(\partial\mu/\partial c)_{p,T}{}^0]^{-1}.$$

$X = K\xi$, with K the wave vector of light in the medium and $\xi = \xi_0 t^{-\nu}$ the correlation length where $\nu = 0.630$ is the universal exponent.[1,2] The function $G(X)$ can be written as

$$G(X) = (2/3X^2)\{X^{-2} - \tfrac{10}{3} + (2X)^{-1}(2+1/X^2)(1+4X^2)^{1/2} \ln[2X + (1+X^2)^{1/2}]\}.$$

In the studied X range $\lesssim 1$, its value remains roughly equal to 0.35.

In region II where $S\tau \gg 1$, the principal axes make an angle of 46° with respect to the flow, and the amplitude δn is only shear dependent: $\delta n = BS^{1/3}$, with

$$B = 1.6\times 10^{-4} n^{-3} (\partial n^2/\partial c)_{p,T}{}^2 [k_B T (\partial\mu/\partial c)_{p,T}{}^0] \xi_0{}^{-2} (5\pi\eta/k_B T)^{1/3};$$

k_B is the Boltzmann constant.

© 1981 The American Physical Society

VOLUME 47, NUMBER 12 PHYSICAL REVIEW LETTERS 21 SEPTEMBER 1981

We have used two different cells. The nitrobenzene–*n*-hexane system at critical composition (0.515 mass fraction of nitrobenzene) was in the very same cell as already used in Ref. 8. The shear flow was produced in rectangular quartz pipe and, during the run, the shear rate at the measurement point ranged from 2100 to 0 sec^{-1}. For the isobutyric-acid–water system at the critical composition (0.389 mass fraction of acid), we used a cell similar to the former one, but during the run the variation of the liquid height was minimized[10] so that the shear remained nearly constant and equal to 1200 sec^{-1} at the measurement point.

A slightly focused He-Ne laser beam was sent through a half-wave plate (L_1) perpendicularly to the flow near a side wall where the velocity profile is roughly linear. The transmitted beam was studied by means of a quarter-wave plate (L_2) and a polarizer P, with angular accuracy of a few minutes. A parasitic birefringence due to stresses in the pipe walls was detected, with principal axes parallel and perpendicular to the flow. With use of this particularity, it is possible to adjust L_1 to send a linear vibration parallel to the flow, and L_2 to recover a linear vibration (verified by the total extinction after P). A principal axis of L_2 is then parallel to the flow. When a birefringence due to shear occurs, the resulting vibration will be linear only if the principal axes of the birefringence lie at 45° from the flow, and one has to rotate P by an angle $\delta\varphi/2$ to recover the extinction. $\delta\varphi$ is precisely the phase difference introduced by the shear birefringence and is related to the amplitude δn by $\delta\varphi = 2\pi e\,\delta n/\lambda$, where $e \simeq 0.5$ cm and $\lambda = 6328$ Å.

Using the above mentioned method we have first checked that the principal axes of the birefringence were located at 45° from the flow direction. The accuracy of such measurements is poor (about 5°), and it is presumably why we were unable to detect a variation of this angle in the shear range and temperature domain investigated.

Figure 1 shows the variations of δn as a function of $T - T_c$ at various shear rates. As expected, for both systems N-H and I-W the overall behavior is quite identical: When $T - T_c$ decreases, δn increases and reaches a saturation level which is a function of the shear rate. Thus two typical regions have been clearly evidenced, separated by a crossover domain surrounding the characteristic temperature T_S, defined by the condition $S\tau = 1$:

$$T_S(S\tau = 1) = T_c[1 + (5\pi\eta\xi_0^3/k_B T_c)S^{1/3\nu}]$$

(see Refs. 8 and 9). It is possible to determine the values T_S^{exp} from Fig. 1 where we have considered the limiting slopes intersection. In Fig. 2 $T_S^{exp} - T_c$ is plotted versus S; the corresponding variation is well supported by the above formulation, i.e., $T_S - T_c \propto S^{0.53}$. However, because of the arbitrary character of the criterion used to determine T_S^{exp}, the amplitudes calculated for N-H or I-W cannot be compared with the measured values.

In region I, as shown in Fig. 1, δn is strongly temperature dependent. The paucity of data in region I does not allow accurate quantitative comparisons to be made, but δn varies roughly

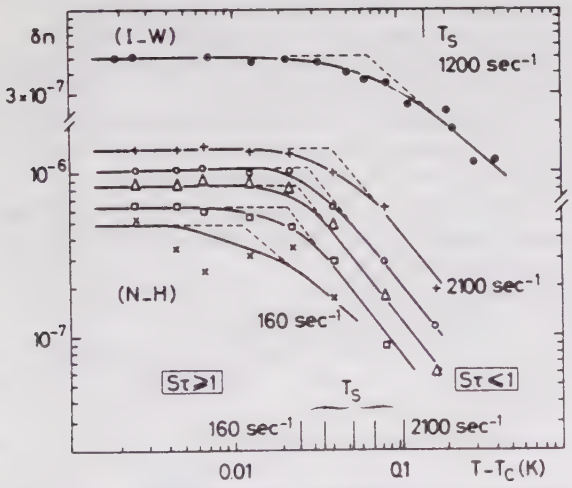


FIG. 1. Variations of the birefringence amplitude δn vs temperature at various rates of shear (S) in the isobutyric-acid–water (I-W) and nitrobenzene–*n*-hexane (N-H) systems. I-W: $S = 1200$ sec^{-1} (full points points); N-H: $S = 2100$ sec^{-1} (crosses), 1200 sec^{-1} (open circles), 650 sec^{-1} (triangles), 300 sec^{-1} (squares), and 160 sec^{-1} (bent crosses). T_S corresponds to the crossover temperature between the regions of weak shear $S\tau \ll 1$ and strong shear $S\tau \gg 1$. The dotted line is a guide to determine an experimental value T_S^{exp}.

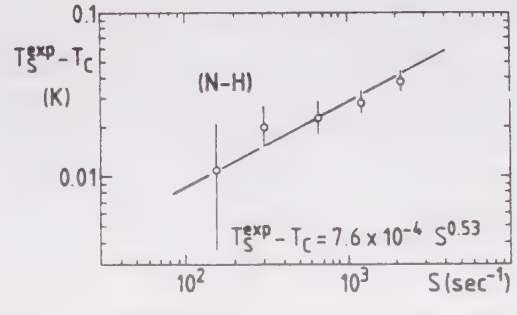


FIG. 2. Variation of the crossover temperature vs shear.

VOLUME 47, NUMBER 12 PHYSICAL REVIEW LETTERS 21 SEPTEMBER 1981

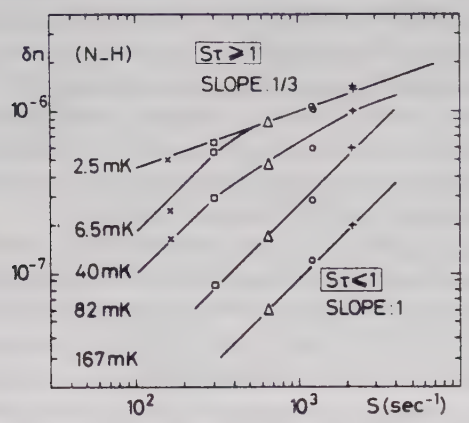


FIG. 3. Shear dependence of the birefringence amplitude δn at various temperatures showing the limiting behaviors $\sim S^{1/3}$ in the region of strong shear and $\sim S$ in the region of weak shear.

as $t^{-1} \simeq t^{-2\nu} G(X)$, as expected. As to the shear variations, Fig. 3 shows that $\delta n \simeq S$, here also in accordance with the predictions. By using the values for N-H[11]: $n = 1.44$, $T_c = 293$ K, $(\partial n^2/\partial c)_{p,T} = 0.46$, $\xi_0 = 3.14$ Å, $(\partial \mu/\partial c)_{p,T}{}^0 = 130$ J cm^{-3}, $\eta = 8 \times 10^{-3} P_0$, and for I-W: $n = 1.36$, $T_c = 300$ K, $(\partial n^2/\partial c)_{p,T} = 0.21$, $\xi_0 = 3.63$ Å, $(\partial \mu/\partial c)_{p,T}{}^0 = 66$ J cm^{-3}, we can compare the experimental amplitudes $A_{NH}{}^{exp} \simeq 2.7 \times 10^{-14}$ sec and $A_{IW}{}^{exp} \simeq 5.7 \times 10^{-14}$ sec with the theoretical values $A_{NH}{}^{th} \simeq 1.1 \times 10^{-14}$ and $A_{IW}{}^{th} \simeq 1.9 \times 10^{-14}$. Although a systematic discrepancy of about a factor of 3 is detected for both systems, the order of magnitude of the effect is well supported by the OK theory; precise comparisons would require much more information concerning the exact velocity profile in the pipe and more accurate determinations of the parameters involved in the calculations.

In region II, δn is only a function of shear and Fig. 3 shows that $\delta n \sim S^{1/3}$. The magnitude of the effect can be evaluated as $B_{NH}{}^{exp} \simeq 1.0 \times 10^{-7}$ and $B_{IW}{}^{exp} \simeq 5.0 \times 10^{-8}$, to be compared with the theoretical values $B_{NH}{}^{th} \simeq 6.7 \times 10^{-9}$ and $B_{IW}{}^{th} \simeq 3.9 \times 10^{-9}$, which are nearly 10 times lower for both systems. This cannot be considered as a disagreement since, as stressed above, a number of simplifications have been made whose importance cannot be calculated with precision.

In conclusion, the large birefringence effect we have discovered near the critical point of binary fluids submitted to shear seems therefore to be in agreement with the OK predictions, even if some discrepancies remain when considering the quantitative comparison of the amplitudes. Of course more accurate determinations are needed, which seems to cause no drastic problems. This effect, which is strongly connected to the susceptibility and to the correlation length, could become very useful for studying critical phenomena in fluids. Finally, another result of this work is that we now have dramatic evidence of the contribution of fluctuations to the critical divergence of the refractive index in fluids at equilibrium.

We gratefully acknowledge an enlightening correspondence with A. Onuki.

[1]See, for instance, H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1971).

[2]See, for instance, "Phase Transition: Status of the Experimental and Theoretical Situation," Cargèse Lecture Notes, 1980, edited by L. Levy, J. C. Le Guillou, and J. Zinn-Justin (to be published).

[3]See, for instance, G. Stell and J. S. Hoye, Phys. Rev. Lett. 33, 1268 (1974).

[4]See, for instance, J. V. Sengers, D. Bedeaux, P. Mazur, and S. C. Greer, Physica (Utrecht) 104A, 573 (1980), and references therein.

[5]D. Beysens and J. Wesfreid, J. Chem. Phys. 71, 119 (1979); D. Beysens and A. Bourgou, Phys. Rev. A 19, 2407 (1979), and to be published.

[6]C. L. Hartley, D. Y. Jacobs, R. C. Mockler, and W. J. O'Sullivan, Phys. Rev. Lett. 33, 1130 (1974), commented in Ref. 4.

[7]A. Onuki and K. Kawasaki, Phys. Lett. 78A, 534 (1980), and private communications.

[8]See, for instance, D. Beysens, M. Gbadamassi, and L. Boyer, Phys. Rev. Lett. 43, 1253 (1979); D. Beysens and M. Gbadamassi, Phys. Rev. A 22, 2250 (1980).

[9]See, for instance, A. Onuki and K. Kawasaki, Ann. Phys. (N.Y.) 121, 456 (1979), and 131, 217 (1981).

[10]D. Beysens, in "Scattering Techniques Applied to Supramolecular and Non-Equilibrium Systems", Wellesley, 1980, edited by S. H. Chen and B. Chu (to be published), Saclay Report No. SRM/80/1797.

[11]D. Beysens, in Ref. 2, and references therein, Saclay Report No. SRM/80/1791.

Volume 77A, number 2, 3 PHYSICS LETTERS 12 May 1980

SHEAR AND CRITICAL FLUCTUATIONS: INSTANTANEOUS MAPPING OF THE VELOCITY GRADIENTS

D. BEYSENS and M. GBADAMASSI
DPh-G/PSRM, CEN-Saclay, 91190 Gif-sur-Yvette, France

Received 5 March 1980

An application of the effect of shear on critical fluctuations ("moustache effect") is described. The light scattered from a critical mixture (cyclohexane–aniline) under shear flow instantaneously provides: (i) the visualisation of the velocity gradients, (ii) the measurement of these gradients by microdensitometry. Particular interest lies in the study of nonstationary flows.

When a binary fluid of critical composition is subjected to a shear S, it is now established both experimentally [1] and theoretically [2] that (i) the critical temperature T_c is lowered, $T_c = T_c(S)$, and (ii) the susceptibility is greatly modified in the region where the composition fluctuations have enough time to "feel" the shear, i.e. in the region $S\tau > 1$, where τ is the lifetime of fluctuations. More precisely, the susceptibility shows an anisotropy with respect to the flow direction and crosses over to a mean-field behavior versus $T - T_c(S)$.

In a light scattering experiment the scattered light intensity I_q at constant transfer wavevector q is proportional to the susceptibility χ_q [3]. Due to the strong scattering which usually occurs near T_c, the turbidity must be taken into account. The effectively measured scattered intensity is thus $I_{\text{eff}} = \mathcal{T} I_q$, where $\mathcal{T}$ is the transmission of light. $\mathcal{T}$ is related to the turbidity $\delta \approx \int_q I_q \, dq$ through $\mathcal{T} = \exp(-\delta L)$, where L is the path of the light in the medium. In this paper, we use the variation of I_{eff} with shear to obtain instantaneously the map of the velocity gradients in the cross section of any pipe.

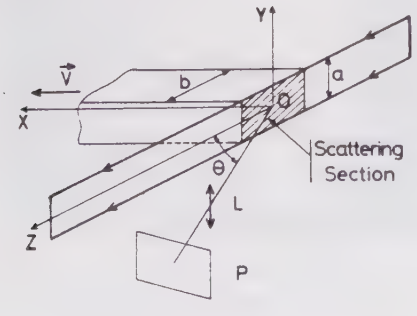


Fig. 1. Experimental arrangement.

The *experimental set-up* (fig. 1) has already been described in ref. [1a]. The binary mixture used was the well-known cyclohexane–aniline system (experimental mass fraction of aniline 47%). The shear flow was produced in a quartz pipe with rectangular cross section (0.5×0.3 cm^2). During the run, the shear was varied as $S = S_M \exp(-t/t_0)$ with t the time after the start, and $t_0 = 13.1 \pm 0.5$ s. The whole system was submerged in a water bath giving a thermal stabilization of ±0.2 mK over more than one hour, as verified by a quartz thermometer. A section of the pipe was illuminated by a thin plane He–Ne laser beam [vertical plane (YZ)], produced by a telescope with cylindrical lenses. A lens (L), whose principal axis in the horizontal plane (XZ) makes an angle θ (scattering angle) with the Z-axis, images the scattering section onto a plane (P) where a photographic recording can be performed. We used a 400 ASA film, and with a 1/50 s time exposure; a good linearity between the darkness of the film and the light intensity was achieved.

The scattering angle (in the liquid) $\theta = 10°$ was investigated ($q = 26\,000$ cm^{-1}), with a resolution $\delta\theta/\theta \approx 5\%$. Fig. 2 shows pictures of the pipe section taken

Volume 77A, number 2,3 PHYSICS LETTERS 12 May 1980

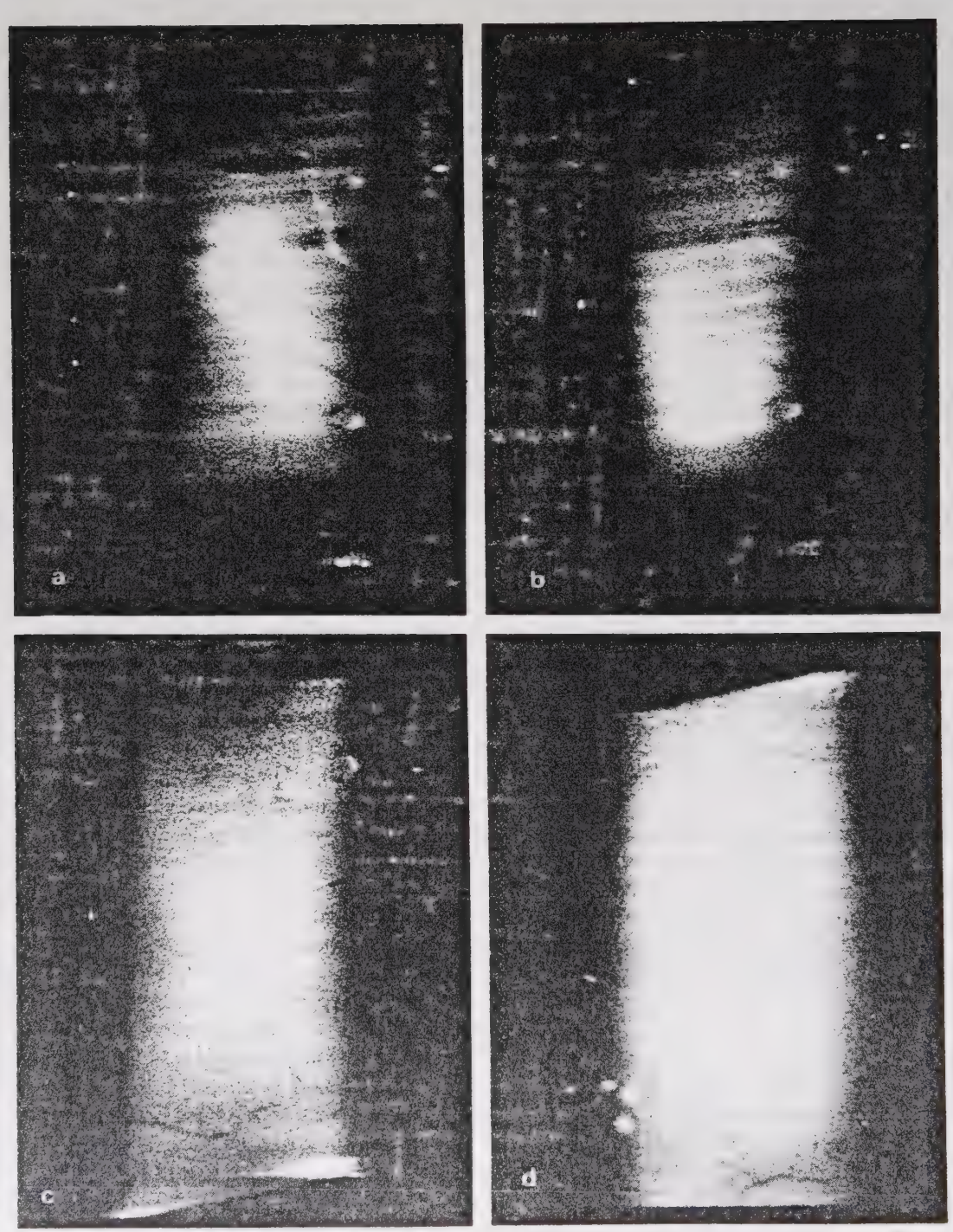


Fig. 2. Pictures taken at different times t after the start of the run, at temperature $T - T_c(0) \approx 1.5$ mK. (a), (b) $t < 5$ s, (c) $t = 10$ s, (d) $t \approx 300$ s.

during the run, at various t. In fig. 2d, where the fluid is in equilibrium, the intensity distribution is almost uniform. In fig. 2c, the light is more intense in the center of the pipe, revealing a cross-like structure. Other interesting features concern figs. 2a and b where the steady state of the Poiseuille flow is not yet reached ($t < 5$ s). S-like and U-like spatial distributions can be seen, respectively, in figs. 2a and 2b.

The microdensitometry of fig. 2c reveals the line where the optical density is constant, i.e. where the scattered intensity and thus the shear is constant (fig. 3). We verified that this map of shears is compatible with the classical calculation of a Poiseuille flow [4].

We notice that the shear is nearly constant in most of the hatched region of fig. 3, where our previous measurements of ref. [1] were made. In this ref. [1] we used a laser beam ($\lambda = 6328$ Å) of cross section diameter $\phi_0 = 0.35$ mm. It was directed parallel to the Z-axis in the XZ plane, and entered the pipe at $X = 0$ and $Y = -0.1$ cm. With a lens we imaged the center of this scattering volume on a photomultiplier pin-hole. By a laser Doppler velocimetry technique we measured at this point $S_M = 1600 \pm 280$ s^{-1}. Therefore it is straightforward to connect the shear rate S to the brightness of the image. Fig. 4 shows the log–log plot of the measured scattered intensity I_{eff} versus S at two scattering angles $\theta = 9°$ and $11°$, and two temperatures T such that $\Delta T = T - T_c(0) = 3.7$ mK and 9.2 mK. As far as the condition $S\tau > 1$ holds (i.e. close to T_c), the experimental simple power law $I_{eff} = I_0 S^{-\alpha}$ is seen to

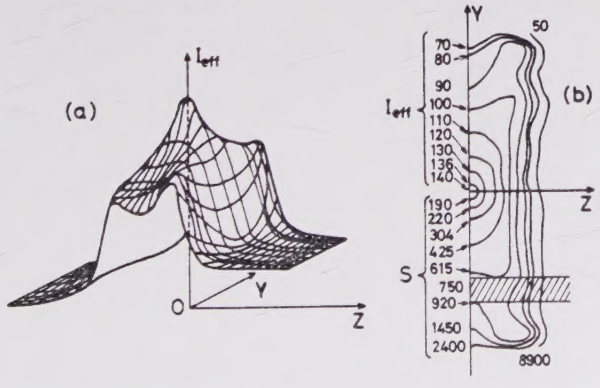


Fig. 3. (a) Densitometry of fig. 2c. (b) Lines of constant intensity in fig. 2c, i.e. map of the velocity isogradients. The units of I_{eff} are arbitrary, the units of S are s^{-1}. The hatched region corresponds to the position of the beam in ref. [1].

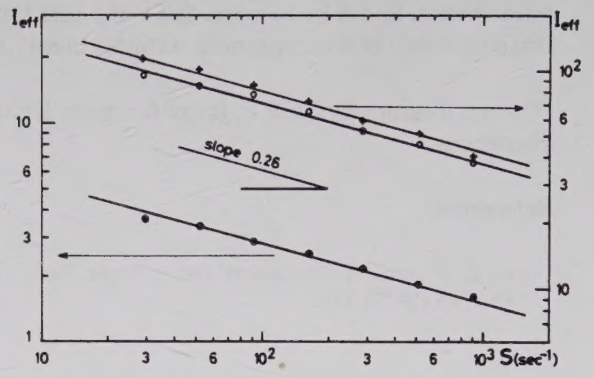


Fig. 4. Variation of the experimental scattered intensity I_{eff} versus the applied shear S at two scattering angles, $\theta_1 = 11°$ (○, $\Delta T = 9.2$ mK) and $\theta_2 = 9°$ (●, $\Delta T = 9.2$ mK; + $\Delta T = 3.7$ mK).

be valid. Here $\alpha = 0.26 \pm 0.02$ is a constant and I_0 a coefficient which is not a function of S.

A rough calibration of the shear map can thus be made. In the hatched region of fig. 3b, 10 s after the run, the shear is $S = 750 \pm 130$ s^{-1}, giving $S = (I_{eff}/530)^{-3.85}$ with the units of fig. 3b. Let us note that the uncertainty on S is due chiefly to the extent of the beam, i.e. the Y-dimension of the hatched region. The uncertainty $\pm 130/750 = \pm 17.3\%$ estimated in ref. [1] corresponds to that directly measured in fig. 3b ($\pm 18\%$).

The corrections to be considered are the following: (i) The transmission $\mathcal{T}$ through the liquid depends on the light path through θ. With the small angle $\theta = 10° \pm 0.5°$, the path varies from 0.5 cm to about $0.5/\cos\theta = 0.51$ cm. This leads to the variation $\Delta\mathcal{T}/\mathcal{T} < \pm 5\%$, and is negligible. (ii) The illuminating beam is gaussian, so corrections are necessary if precise data are required. The total corrections nevertheless do not exceed $\pm 5\%$, as we verified on pictures taken with the fluid at rest. However, the purpose of this work is not to obtain very precise values of the shear, but to show that an application of the "moustache effect [1c]" can give an instantaneous visualisation and determination of the shear distribution in a flow of any geometrical shape. Of course the most interesting applications would be to the study of nonstationary states, such as turbulence, etc. The limitations lie in the use of a mixture close to a critical point, i.e. in the region $S\tau > 1$. Other mixtures (including polymers), where τ is much bigger, would increase the region of interest, while requiring a much cruder temperature stabilization.

Nevertheless, to our knowledge, this is the first time that such a map of shears has been recorded in real time.

It is a pleasure to thank P. Bergé for many fruitful discussions.

References

[1] (a) D. Beysens, M. Gbadamassi and L. Boyer, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1253;
(b) D. Beysens and M. Gbadamassi, J. de Phys. Lett. 40 (1979) L-565;
(c) D. Beysens, Saclay preprint DPh-G/PSRM/1611 (1979), to be published in: Ordering in strongly fluctuating condensed matter systems, ed. T. Riste (Plenum, London).
[2] A. Onuki and K. Kawasaki, Prog. Theor. Phys. Suppl. 64 (1978) 436; Phys. Lett. 72A (1979) 233; Ann. Phys. (NY) 121 (1979) 456.
[3] See for instance: B.J. Berne and P. Pecora, Dynamic light scattering (Wiley, New York, London, 1976).
[4] See for instance: C.-S. Yih, Fluid mechanics (McGraw-Hill, New York, 1969).